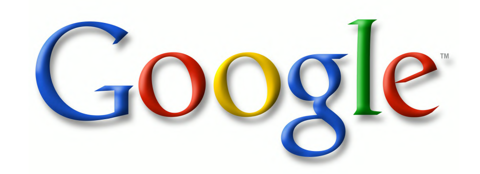

Google


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06272278 4

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

*TROISIÈME SÉRIE.*

1849.

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

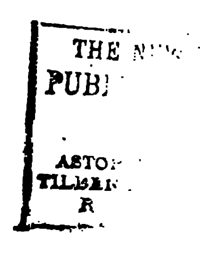
*Troisième Série.*

TOME VINGT-CINQUIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1849.




*A LEIPZICK,*
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

# RECHERCHES

RELATIVES A L'ACTION

## DU MÉLANGE D'ACIDE SULFURIQUE ET D'ACIDE NITRIQUE FUMANTS

## SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

Dans mon travail sur le salicylate de méthylène, j'ai fait voir que ce composé, traité par de petites quantités d'acide nitrique fumant qu'on a soin de refroidir, échangeait 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de vapeur nitreuse, donnant ainsi naissance à l'indigotate de méthylène; tandis qu'en augmentant la dose d'acide nitrique et en ne prenant pas la précaution de refroidir le mélange, il se produisait une action très-vive, à la suite de laquelle l'indigotate de méthylène perdait à son tour un demi-équivalent d'hydrogène, qui se trouvait remplacé par un demi-équivalent de vapeur hypoazotique.

Les recherches si curieuses de M. Pelouze, sur la pyroxyline, la facile production du benzène binitrique, au moyen du procédé décrit par Hoffmann, qui consiste à traiter le benzène par un mélange d'acide nitrique fumant

et d'acide sulfurique concentré, m'engagèrent à soumettre au même traitement le salicylate de méthylène et son isomère l'acide anisique, ainsi que d'autres combinaisons appartenant à des séries bien déterminées, dans l'espoir de produire de nouveaux composés qui vinssent compléter ces séries; mon attente n'a point été déçue, comme on en pourra juger.

*Action de la liqueur sulfuronitrique sur le salicylate de méthylène.*

Lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte du salicylate de méthylène dans un mélange à parties égales d'acide nitrique et d'acide sulfurique fumants, en ayant soin de refroidir la liqueur par des affusions d'eau froide, on obtient un liquide transparent d'un jaune orangé foncé. Dès qu'une goutte de salicylate de méthylène ajoutée refuse de se dissoudre, on ajoute une petite quantité de la liqueur sulfuronitrique, et l'on agite jusqu'à ce que la dissolution soit complète, puis on laisse les matières en contact pendant quelques minutes. Si l'on étend ensuite la liqueur acide de sept à huit fois son volume d'eau, il se sépare une matière solide, jaune clair, pesante, que l'eau ne dissout pas, même à 100 degrés, et qui ne fond pas à cette température. Cette nouvelle substance, à peine soluble dans l'alcool froid, se dissout assez bien dans ce véhicule lorsqu'il est bouillant, et s'en sépare presque en entier par le refroidissement sous forme d'écailles à peine colorées en jaune, et que l'on peut obtenir presque entièrement incolores par une ou deux nouvelles cristallisions.

Ainsi purifié, ce corps se présente sous la forme d'écailles d'un blanc légèrement jaunâtre. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau. Il fond entre 124 et 125 degrés en un liquide d'un jaune clair, qui se prend par le refroidissement en une masse fibreuse.

Ch[illegible]caution dans un petit tube bouché ou

dans une cornue de verre, il se volatilise en entier sous forme de lamelles minces très-brillantes; chauffé rapidement, il déflagre, éprouve une décomposition complète, en laissant dégager une fumée noire et donnant un abondant résidu charbonneux.

Il se comporte, avec les bases alcalines, comme un véritable acide; il se dissout à froid sans altération dans leurs solutions, lorsqu'elles sont convenablement étendues, et donne par l'évaporation des sels cristallisables.

L'acide sulfurique, au maximum de concentration, le dissout à l'aide d'une douce chaleur; de l'eau, ajoutée à la liqueur, le précipite intact et sous forme de petites écailles très-brillantes qui sont presque entièrement incolores.

Lorsqu'au lieu de porter la température à 30 ou 40 degrés on chauffe le mélange à 75 ou 80 degrés, une réaction vive se manifeste, de l'acide carbonique se dégage en abondance et la liqueur prend une teinte rouge. Si l'on évite que la température ne s'élève brusquement en plongeant de temps en temps dans l'eau froide le tube qui contient le mélange, on n'obtient pas d'autre phénomène que le dégagement d'acide carbonique que je viens de signaler. De l'eau ajoutée à la liqueur la rend opaline, et, par le refroidissement, il se sépare de petites aiguilles jaunes qui se dissolvent facilement, soit dans l'eau bouillante, soit dans l'alcool chaud, et qui se déposent de ces liquides par refroidissement sous cette même forme d'aiguilles déliées et brillantes. Si, dans le contact de l'acide sulfurique et du salicylate de méthylène binitrique, la température s'élève au-dessus de 100 degrés, l'action devient des plus vives; il se dégage, outre l'acide carbonique, beaucoup d'acide sulfureux, le mélange noircit, et l'eau qu'on y ajoute détermine la séparation de flocons bruns amorphes.

L'acide azotique fumant dissout, à la température de 30 à 40 degrés, le salicylate de méthylène binitrique sans lui faire éprouver aucune altération; si l'on ajoute, en

effet, de l'eau à la liqueur acide, ce produit se sépare doué de toutes ses propriétés premières. Par une ébullition prolongée avec l'acide azotique, il se décompose et se transforme entièrement en acide picrique. L'acide azotique du commerce se comporte de la même manière que l'acide azotique fumant.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant ne le dissout pas mieux que l'eau pure.

L'eau régale le dissout à l'aide d'une douce chaleur; par le refroidissement, la matière se dépose sous la forme de fines aiguilles d'un blanc légèrement jaunâtre.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. 0$^{gr}$,702 de matière m'ont donné 1,161 d'eau et 1,019 d'acide carbonique.

II. 0$^{gr}$,750 du même produit m'ont donné 0,179 d'eau et 1,080 d'acide carbonique.

III. 0$^{gr}$,405 du même échantillon m'ont donné 39 centimètres cubes à la température de 11 degrés et sous la pression de 0$^{m}$,759, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. 0$^{gr}$,550 d'un second échantillon m'ont donné 0,122 d'eau et 0,797 d'acide carbonique.

V. 0$^{gr}$,510 du même produit m'ont donné 51 centimètres cubes d'azote à la température de 13 degrés et sous la pression de 0$^{m}$,757, le gaz étant saturé d'humidité.

VI. 0$^{gr}$,650 d'un nouvel échantillon m'ont donné 0,149 d'eau et 0,939 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 39,57 | 39,37 | » | 39,51 | » | 39,43 |
| Hydrogène. | 2,54 | 2,62 | » | 2,46 | » | 2,54 |
| Soufre..... | » | » | 11,47 | » | 11,76 | » |
| Oxygèn | | » | » | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^{16}H^{6}Az^{2}O^{14}.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{16}$......... | 1200 | 39,66 |
| $H^{6}$......... | 75 | 2,48 |
| $Az^{2}$......... | 354 | 11,57 |
| $O^{14}$......... | 1400 | 46,29 |
| | 3029 | 100,00 |

Nous avons dit plus haut que le salicylate de méthylène binitrique se combinait avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, avec lesquelles il forme des sels solubles et cristallisables : il forme également des combinaisons avec les oxydes de plomb, de cuivre et d'argent; celles-ci sont très-peu solubles et peuvent s'obtenir par la méthode des doubles décompositions.

En désignant, comme nous l'avons fait, sous le nom d'*acide gaulthérique* le salicylate de méthylène normal, nous donnerons à ce composé le nom d'acide *gaulthérique binitrique*.

*Gaulthérate ammoniacal binitrique.* — Ce sel s'obtient en dissolvant à chaud le produit précédent dans un léger excès d'ammoniaque caustique, et abandonnant la dissolution à un refroidissement lent; il se sépare alors des aiguilles jaunes, transparentes, peu solubles dans l'eau froide et très-solubles dans l'eau bouillante. Un acide ajouté à la liqueur en sépare l'acide intact.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,154 d'eau et 0,677 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},578$ de matière m'ont donné 0,184 d'eau et 0,785 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},534$ du même échantillon m'ont donné 72 centimètres cubes d'azote à la température de 11 degrés et sous la pression de $0^{m},756$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I | II. | III. | | Théorie. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 36,92 | 37,02 | » | $C^{16}$.. | 1200,0 | 37,07 |
| Hydrogène. | 3,41 | 3,53 | » | $H^9$.. | 112,5 | 3,47 |
| Azote..... | » | » | 16,02 | $Az^3$.. | 525,0 | 16,21 |
| Oxygène... | » | » | » | $O^{14}$.. | 1400,0 | 43,25 |
| | | | | | 3237,5 | 100,00 |

La formule rationnelle de ce produit est donc

$$C^{16}H^5Az^2O^{13}, AzH^3, HO.$$

*Gaulthérate d'argent binitrique.* — Ce composé s'obtient en versant une dissolution d'azotate d'argent dans une dissolution étendue du sel précédent. C'est une poudre d'un beau jaune, ressemblant au chromate de plomb. On le purifie par des lavages à l'eau distillée, puis on le sèche dans le vide.

I. $0^{gr},445$ de matière ont laissé par la calcination un résidu d'argent pesant 0,139.

II. $0^{gr},500$ du même produit ont donné 0,062 d'eau et 0,498 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | | Théorie. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone..... | 27,15 | » | $C^{16}$.... | 1200,0 | 27,50 |
| Hydrogène... | 1,37 | » | $H^5$.... | 62,5 | 1,43 |
| Argent...... | » | 31,24 | Ag.... | 1350,0 | 30,94 |
| Azote....... | » | » | $Az^2$.... | 3500,0 | 8,02 |
| Oxygène .... | » | » | $O^{14}$.... | 1400,0 | 32,11 |
| | | | | 4362,5 | 100,00 |

*Acide salicylique binitrique.*

Le salicylate de méthylène se dissout dans une solution étendue de potasse caustique : l'addition d'un acide minéral l'en sépare entièrement intact, ainsi que nous l'avons vu plus haut. Les choses ne se passent plus ainsi lorsqu'on remplace la dissolution étendue de potasse par une lessive concentrée. Dans ce cas, le salicylate de méthylène binitrique se trouve décomposé par une ébullition de quelques minutes, et l'on obtient, comme produit de cette réaction, un sel peu soluble, d'un rouge magnifique, cristallisé en aiguilles déliées partant d'un centre commun, et qui présentent l'aspect du beau velours rouge d'Utrecht. Ce sel, traité par l'acide azotique affaibli et bouillant, prend une couleur d'un jaune clair, et se dissout en entier si l'on a employé une quantité d'eau suffisante. Par le refroidissement de la liqueur, il se dépose une poudre cristalline d'un beau jaune, ayant l'apparence du chromate de plomb, et que j'ai considérée longtemps comme l'acide du sel rouge de potasse, l'acide azotique ayant été employé en excès.

La poudre jaune, ainsi préparée, est facile à purifier par des lavages à l'eau froide, dans laquelle elle est peu soluble. Ce produit, obtenu dans diverses préparations, m'ayant toujours présenté les mêmes caractères extérieurs, jouissant de propriétés parfaitement identiques, et l'analyse des divers échantillons ainsi obtenus, m'ayant constamment fourni des résultats pleins de concordance, qu'il m'était impossible de rattacher en aucune façon au salicylate de méthylène binitrique, je me trouvai forcé de retarder la publication de ces recherches jusqu'à ce je pusse éclaircir les anomalies que me présentait cette substance.

Ainsi, le carbone et l'hydrogène s'accordaient parfaitement avec la composition de l'acide carbazotique ; c'est ce qui m'avait fait croire, tout d'abord, que c'était un isomère de ce composé qui prenait naissance dans l'action réciproque du salicylate de méthylène binitrique et de la po-

tasse, ainsi que je l'admis dans la Note que je présentai à l'Académie des Sciences. Mais je me convainquis bientôt que ma supposition était erronée, des déterminations d'azote m'ayant appris que ce produit renfermait 8 pour 100 d'azote de moins que cet acide; et, d'ailleurs, il n'était guère possible d'expliquer la formation d'un isomère de l'acide carbazotique dans de semblables circonstances.

La formule déduite de nombreuses analyses exécutées sur ce produit et qui concordaient parfaitement entre elles, ne présentant aucun rapport de composition avec le salicylate de méthylène binitrique, qui en est le point de départ, je recherchai si cette substance, au lieu d'être un acide libre, comme je me croyais fondé à l'admettre, puisqu'il avait été obtenu en traitant le sel de potasse par un excès d'acide azotique étendu et bouillant, ne contiendrait pas d'alcali. Ce qui me conduisit finalement à cette supposition, c'est le caractère que présentent les acides salicyliques bichloré et bichromé, de former, avec la potasse, des sels peu solubles, qui n'abandonnent leur base qu'aux acides énergiques. L'acide salicylique binitrique, qui leur correspond, pouvait dès lors présenter des propriétés analogues : l'expérience est venue confirmer cette prévision. La poudre jaune cristalline, obtenue précédemment, n'est, en effet, autre chose qu'un sel de potasse qui diffère du sel rouge en ce qu'il renferme deux fois moins de base, ainsi que le démontrent les analyses que je rapporterai plus bas.

Lorsque, au lieu de traiter le sel rouge par l'acide nitrique affaibli, on fait usage d'acide sulfurique au maximum de concentration, en évitant d'élever la température au delà de 50 degrés, il se forme du sulfate de potasse, et l'on obtient en même temps une substance que l'eau froide sépare en entier de la liqueur sulfurique.

Le sel jaune, traité de la même manière, donne un résultat ide[illegible] Ce produit, qui est peu soluble dans l'eau froide, [illegible]-bien dans l'eau bouillante; il se sépare [illegible] sous la forme d'aiguilles soyeuses

analogues à la caféine, ou de petits prismes durs, suivant que la matière a cristallisé par le refroidissement ou par évaporation spontanée d'une dissolution étendue.

Cet acide se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il fond à une température peu élevée et se sublime sans altération lorsqu'on le chauffe avec précaution. Il produit, avec les sels de fer au maximum, une coloration rouge-cerise analogue à celle que donne l'acide indigotique, mais moins intense. L'acide azotique concentré le transforme promptement, par l'ébullition, en acide carbazotique. L'acide sulfurique concentré le dissout à une température basse; l'eau le sépare intact de cette dissolution. Si l'on porte le mélange à 100 degrés, une action destructive s'établit, et l'on obtient une matière charbonneuse; il se dégage en même temps beaucoup d'acide sulfureux.

Cet acide forme, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels peu solubles et cristallisables, doués de fort belles couleurs. Avec les oxydes de plomb et d'argent, il forme également des sels très-peu solubles.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ d'une première préparation m'ont donné 0,083 d'eau et 0,674 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},462$ du même produit m'ont donné 0,076 d'eau et 0,623 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},423$ du même produit m'ont donné 43 centimètres cubes d'azote à la température de 11 degrés et sous la presssion de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},495$ d'un second échantillon m'ont donné 0,084 d'eau et 0,670 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},465$ du même produit m'ont donné 49 centimètres cubes d'azote à la température de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},756$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone........... | 36,78 | 36,72 | » | 36,92 | » |
| Hydrogène........ | 1,84 | 1,81 | » | 1,89 | « |
| Azote............ | » | » | 12,15 | » | 12,35 |
| Oxygène.......... | » | » | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^{14}H^{4}Az^{2}O^{14}.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{14}$....... | 1050 | 36,84 |
| $H^{4}$........ | 50 | 1,75 |
| $Az^{2}$...... | 350 | 12,28 |
| $O^{14}$....... | 1400 | 49,13 |
| | 2850 | 100,00 |

Ce produit, que l'on peut formuler ainsi :

$$C^{14}\ H^{4}\ O^{6}$$
$$(AzO^{4})^{2}$$

ne diffère, comme on voit, de l'acide salicylique

$$C^{14}H^{6}O^{6}$$

qu'en ce que, dans ce dernier, 2 molécules d'hydrogène ont été remplacées par 2 molécules de vapeur hypoazotique. Afin de contrôler la formule précédente, j'ai fait l'analyse de plusieurs sels formés par cet acide, dont la génération, au moyen du salicylate de méthylène, s'explique facilement, la molécule d'oxyde de méthylène se trouvant remplacée par une molécule d'eau.

L'acide salicylique binitrique forme, avec la potasse, deux sels qui offrent des caractères extérieurs fort différents : l'un se présente sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles d'un beau rouge et d'un aspect satiné ; l'autre se présente sous l[illegible] forme d'une poudre jaune cristalline. Le premier [illegible]sique ; le second est un sel neutre.

IV.
et *çilicylate de potasse binitrique.* — Variété rouge. Ce sel s'obtient, comme nous l'avons dit plus haut, en faisant agir à la température de l'ébullition, une lessive cencentrée de potasse sur le salicylate de méthylène binitrique. La liqueur prend une couleur d'un rouge brun très-intense ; par le refroidissement, il se dépose de belles aiguilles rouges groupées en étoiles. On purifie ce sel en le pressant entre des doubles de papier buvard, et en lui faisant subir une ou deux nouvelles cristallisations. Ainsi purifié, il se présente sons la forme d'aiguilles qui partent d'un centre commun, dont la couleur ressemble à celle du bichromate de potasse, et qui offrent, à un très-haut degré, l'aspect velouté. Projeté sur des charbons ardents, ou sur une plaque suffisamment chauffée, il détone fortement. Par une ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de potasse, il paraît éprouver une décompositon complète.

Soumis à l'analyse, ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},530$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,052 d'eau et 0,509 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},488$ du même échantillon m'ont donné 0,045 d'eau et 0,466 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},502$ du même produit m'ont donné 39 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},755$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},500$ d'un second échantillon m'ont donné 0,048 d'eau et 0,481 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},487$ du premier échantillon m'ont donné 0,269 de sulfate neutre de potasse, soit 0,145 de potasse anhydre.

VI. $0^{gr},500$ du second échantillon m'ont donné 0,279 de sulfate neutre de potasse, soit 0,151 de potasse anhydre.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone........ | 26,19 | 26,05 | » | 26,22 | |
| Hydrogène...... | 1,09 | 1,02 | » | 1,07 | |
| Azote.......... | » | » | 9,05 | » | |
| Oxygène........ | » | » | » | » | |
| Potasse......... | » | » | » | » | |

En représentant le sel de potasse par la formule

$$C^{14}H^{3}Az^{2}O^{13}, 2\,KO,$$

le calcul donnerait :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{14}$.......... | 1050,0 | 26,83 |
| $H^{3}$.......... | 37,5 | 0,95 |
| $Az^{2}$......... | 350,0 | 8,95 |
| $O^{13}$.......... | 1300,0 | 33,22 |
| 2 KO....... | 1180,0 | 30,05 |
| | 3917,5 | 100,00 |

*Salicylate de potasse binitrique jaune.* — Ce sel s'obtient en traitant le précédent par un excès d'acide azotique étendu et bouillant ; ce produit se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'une poudre jaune cristalline très-peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et l'éther. Projeté sur des charbons ardents, il détone plus faiblement que le sel jaune. Traité par l'acide sulfurique concentré à une température qui ne dépasse pas 40 à 50 degrés, il se dissout en lui abandonnant toute la potasse ; de l'eau ajoutée à la liqueur laisse déposer l'acide salicyliqne binitrique sous forme de feuillets cristallins.

Soumis à l'analyse, ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},453$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,045 d'eau et 0,520 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},484$ du même échantillon m'ont donné 0,049 d'eau et 0,555 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},445$ du même échantillon m'ont donné 39 centimètres cubes d'az[illegible] [illegible]mpérature de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},75$[illegible] [illegible]uré d'humidité.

IV. $0^{gr},504$ d'un second échantillon m'ont donné 0,058 d'eau et 0,578 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 45 centimètres cubes d'azote à la température de 18 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

VI. $0^{gr},520$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,057 d'eau et 0,600 d'acide carbonique.

VII. $0^{gr},544$ de ce sel m'ont donné 0,176 de sulfate neutre de potasse, soit 0,095 de potasse anhydre.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone ... | 31,30 | 31,26 | » | 31,27 | » | 31,46 | » |
| Hydrogène . | 1,10 | 1,12 | » | 1,27 | » | 1,21 | » |
| Azote...... | » | » | 10,24 | » | 10,42 | » | » |
| Oxygène ... | » | » | » | » | » | » | » |
| Potasse .... | » | » | » | » | » | » | 17,46 |

En représentant ce sel par la formule

$$C^{14}H^{3}Az^{2}O^{13}, KO,$$

le calcul donne :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{14}$.......... | 1050,0 | 31,58 |
| $H^{3}$.......... | 37,5 | 1,13 |
| $Az^{2}$.......... | 350,0 | 10,53 |
| $O^{13}$.......... | 1300,0 | 39,10 |
| KO.......... | 590,0 | 17,66 |
| | 3327,5 | 100,00 |

*Salicylate d'ammoniaque binitrique.* — L'acide salicylique binitrique se dissout facilement dans l'ammoniaque liquide, et se dépose, par l'évaporation de la liqueur, sous la forme de petites aiguilles d'un beau jaune.

Soumis à l'analyse, ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,125 d'eau et 0,632 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},420$ du même produit m'ont donné 63 centimètres cubes d'azote à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^{m},755$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants.

| | I. | II. | | Théorie. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone....... | 34,46 | » | $C^{14}$.... | 1050,1 | 34,28 |
| Hydrogène..... | 2,78 | » | $H^{7}$.... | 87,5 | 2,85 |
| Azote......... | » | 17,38 | $Az^{3}$.... | 525,0 | 17,14 |
| Oxygène....... | » | » | $O^{14}$.... | 1400,0 | 45,73 |
| | | | | 3062,4 | 100,00 |

*Salicylate de baryte binitrique.* — L'acide salicylique binitrique forme avec l'eau de baryte un précipité qui se dépose sous la forme d'une poudre d'un jaune orangé.

*Salicylate de soude binitrique.* — Ce sel, beaucoup plus soluble que le sel de potasse correspondant, se présente sous la forme d'aiguilles jaunes d'un aspect satiné.

*Salicylate d'argent binitrique.* — Le carbonate d'argent se dissout dans une dissolution étendue et chaude d'acide salicylique binitrique; par le refroidissement de la liqueur, le sel se dépose sous la forme de petits grains cristallins.

Soumis à l'analyse, ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},552$ de matière m'ont donné 0,057 d'eau et 0,504 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné par la calcination 0,160 d'argent métallique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | | Théorie. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone....... | 24,89 | » | $C^{14}$.... | 1050,0 | 25,07 |
| Hydrogène..... | 1,14 | » | $H^{3}$.... | 37,5 | 0,89 |
| Argent........ | » | » | Ag.... | 1350,0 | 32,24 |
| Azote......... | » | 32,00 | $Az^{2}$.... | 350,0 | 8,36 |
| Oxygène....... | » | » | $O^{14}$.... | 1400,0 | 33,44 |
| | | | | 4187,5 | 100,00 |

*Éther salicylique binitrique.* — L'acide salicylique binitrique peut s'éthérifier avec la plus grande facilité. Pour préparer cet éther, on fait dissoudre l'acide dans de l'alcool absolu, puis on fait passer à travers cette dissolution, qu'on a soin de maintenir à la température de l'ébullition, un courant de gaz chlorhydrique sec. Lorsque, par une douce ébullition, on a réduit la liqueur alcoolique à la moitié de son volume, on y ajoute de l'eau qui détermine la précipitation d'une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter. On lave ce produit à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis on le dissout dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne, par le refroidissement et l'évaporation, sous la forme de petites tables brillantes présentant le même aspect que le salicylate de méthylène binitrique.

Ce produit fond à une température peu élevée, et se prend, par le refroidissement, en une masse formée de cristaux fibreux. Si on a maintenu l'acide en fusion, pendant quelques minutes, il reste longtemps liquide, et prend, en se solidifiant, l'aspect d'une résine.

Il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des combinaisons cristallisables, analogues à celles que forme le salicylate de méthylène binitrique. Traité par une lessive concentrée de potasse, il se décompose en régénérant du salicylate de potasse binitrique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},544$ de matière m'ont donné 0,157 d'eau et 0,844 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,145 d'eau et 0,772 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},488$ du même produit m'ont donné 45 centimètres cubes d'azote à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^{m},759$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

| | I. | II. | III. | | Théorie. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone.... | 42,30 | 42,11 | » | $C^{18}$... | 1350 | 42,19 |
| Hydrogène.. | 3,21 | 3,20 | » | $H^{8}$... | 100 | 3,12 |
| Azote...... | » | » | 10,76 | $Az^{2}$... | 350 | 10,94 |
| Oxygène.... | » | » | » | $O^{14}$... | 1400 | 43,75 |
| | | | | | 3200 | 100,00 |

Nous avons dit plus haut qu'en traitant par l'alcool bouillant le produit résultant de l'action de la liqueur sulfuronitrique sur le salicylate de méthylène, il se déposait, par le refroidissement, des écailles jaunâtres de salicylate de méthylène binitrique. Par l'évaporation de l'eau mère, il se sépare une matière bien cristallisée, qu'on purifie en la reprenant par de petites quantités d'alcool froid; le salicylate de méthylène binitrique ne se dissout pas sensiblement, tandis que l'autre substance se dissout facilement et cristallise, par l'évaporation spontanée, sous la forme de tables jaunâtres transparentes, qui possèdent la composition suivante :

I. $0^{gr},610$ de matière m'ont donné 0,090 d'eau et 0,740 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},518$ du même produit m'ont donné 0,075 d'eau et 0,625 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné $64^{cc},5$ d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de $0^{m},754$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | | Théorie. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 33,07 | 32,91 | » | $C^{16}$.. | 1200,0 | 33,45 |
| Hydrogène. | 1,63 | 1,60 | » | $H^{5}$.. | 62,5 | 1,74 |
| Azote .... | » | » | 15,19 | $Az^{3}$.. | 531,0 | 14,63 |
| Oxygène... | » | » | » | $O^{18}$.. | 1800,0 | 50,18 |
| | | | | | 3593,5 | 100,00 |

Or ce produit ne serait autre chose, comme on le voit, que le salicylate de méthylène primitif, dans lequel 3 équivalents d'hydrogène seraient remplacés par 3 équivalents de vapeur hypoazotique; mais ce produit est toujours accompagné d'acide carbazotique.

*Action de l'acide nitrique fumant, et de la liqueur sulfuro-nitrique sur l'acide anisique.*

L'acide anisique se dissout facilement, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide nitrique fumant; de l'eau ajoutée à la liqueur acide détermine la précipitation de flocons jaunes. Ceux-ci, séchés et purifiés, donnent un produit qui possède la propriété et la composition de l'acide nitranisique.

Si, au lieu d'opérer ainsi que nous venons de le dire, on porte la liqueur à l'ébullition, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient un résidu complexe formé de deux substances, dont l'une, soluble dans la potasse, possède la composition de l'acide carbazotique. La seconde, qui ne se dissout pas dans la liqueur alcaline, est à peine soluble dans l'eau, même bouillante; elle se dissout assez bien dans l'alcool et l'éther bouillants, et se sépare de ces véhicules sous forme de longues aiguilles brillantes, d'un jaune pâle, fusibles à la température de 85 à 86 degrés. Chauffé légèrement dans un tube bouché, ce produit se sublime en aiguilles déliées.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a conduit aux résultats suivants:

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,135 d'eau et 0,775 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},503$ du même produit m'ont donné 0,139 d'eau et 0,777 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},388$ du même produit m'ont donné 47 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},762$, ce gaz était saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | Théorie. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone.... | 42,27 | 42,13 | » | $C^{14}$... | 1050 | 42,35 |
| Hydrogène.. | 2,99 | 3,06 | » | $H^{6}$... | 75 | 3,02 |
| Azote...... | » | » | 14,24 | $Az^{2}$.. | 350 | 14,14 |
| Oxygène.... | » | » | » | $O^{10}$... | 1000 | 40,49 |
| | | | | | 2475 | 100,00 |

Cette substance possède donc, comme on le voit, la composition du binitranisol; il en possède également les propriétés, ainsi que j'ai pu m'en assurer en la comparant avec le produit préparé directement avec l'anisol et l'acide nitrique.

Traité par une dissolution aqueuse de potasse étendue et bouillante, ce produit n'éprouve aucune altération; une lessive concentrée de potasse ne l'altère qu'à la longue et par une ébullition soutenue. Une dissolution alcoolique de potasse l'attaque, au contraire, promptement à la température de l'ébullition, en donnant un sel de potasse peu soluble, cristallisé en longues aiguilles d'un jaune orangé. Ce sel, décomposé par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique affaibli, donne une substance peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'où elle se dépose par l'évaporation sous forme de lames allongées de couleur blonde. Cet acide forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte, des sels solubles qui cristallisent parfaitement bien. Le sel ammoniacal cristallise en longues aiguilles d'une belle couleur jaune.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr}$,600 de matière m'ont donné 0,113 d'eau et 0,859 d'acide carbonique.

II. $0^{gr}$ [illegible] même produit m'ont donné 0,098 d'eau et 0,692 d'

III. $0^{gr},451$ du même produit m'ont donné 58 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},762$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Carbone.... | 39,04 | 39,31 | » |
| Hydrogène . | 2,10 | 2,26 | » |
| Azote...... | » | » | 15,10 |
| Oxygène ... | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^{12} H^{4} Az^{2} O^{10}.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{12}$......... | 900 | 39,13 |
| $H^{4}$......... | 50 | 2,17 |
| $Az^{2}$........ | 350 | 15,21 |
| $O^{10}$........ | 1000 | 43,49 |
| | 2300 | 100,00 |

Or cette formule est précisément celle de l'acide nitrophénésique de M. Laurent.

L'isomérie parfaite qui existe entre le salicylate de methylène et l'acide anisique devait nécessairement me conduire à étudier sur ce dernier corps l'action de la liqueur sulfuronitrique. On va voir que cette action est loin d'être identique.

L'acide anisique se dissout facilement, à l'aide d'une douce chaleur, dans la liqueur sulfuronitrique, sans la colorer. En chauffant à l'aide de quelques charbons, il s'établit une réaction qui se manifeste par un dégagement gazeux assez abondant; le gaz recueilli possède les propriétés de l'acide carbonique : on continue à chauffer avec un feu doux, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler; abandonnée au repos, elle se sépare en deux couches : la supérieure présente l'aspect d'une huile, qui se

concrète par le refroidissement. Pour isoler le nouveau produit formé, on étend d'une grande quantité d'eau la liqueur acide refroidie; il se sépare aussitôt une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter en une masse dure, de couleur jaune clair. Si, pour 1 partie d'acide anisique on a employé 15 parties de la liqueur sulfuronitrique, formée de poids égaux des deux acides, la réaction est complète.

Le produit formé dans cette réaction est complétement insoluble dans l'eau; aussi peut-on, par des lavages réitérés à l'aide de ce liquide bouillant, le débarrasser complétement des acides sulfurique et nitrique dont il est souillé au moment de sa séparation. L'alcool le dissout assez bien à chaud, et l'abandonne en grande partie par le refroidissement. Il se dissout beaucoup mieux dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther; la dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse séparer la matière sous forme de tables faiblement jaunâtres et douées de beaucoup d'éclat. Lorsqu'on la dissout à froid dans l'éther anhydre, et qu'on abandonne la dissolution à une évaporation lente, en recouvrant d'un papier percé de trous le vase qui la contient, il se sépare des cristaux, à peine jaunâtres, doués de beaucoup d'éclat, et qui présentent la forme de tables rhomboédriques. Il fond à la température de 58 à 60 degrés, et se sublime sans altération quand on le chauffe avec lenteur. L'acide nitrique concentré le dissout sans l'altérer à l'aide de la chaleur, et l'abandonne, par le refroidissement, sous forme de cristaux.

L'acide sulfurique concentré le dissout également à l'aide d'une douce chaleur, sans lui faire éprouver d'altération.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},600$ [illegible]ère m'ont donné 0,115 d'eau et 0,760 d'acide carbonique

II. $0^{gr},499$ du même produit m'ont donné 0,089 d'eau et 0,627 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},453$ du même produit m'ont donné $66^{cc},5$ d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},765$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},555$ d'un second échantillon m'ont donné 0,103 d'eau et 0,701 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},451$ du même produit m'ont donné 0,087 d'eau et 0,571 d'acide carbonique.

VI. $0^{gr},336$ du même produit m'ont donné 49 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de $0^{m},757$, le gaz étant saturé d'humidité.

VII. $0^{gr},500$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,097 d'eau et 0,632 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone . . | 34,54 | 34,19 | » | 34,45 | 34,52 | » | 34,47 |
| Hydrogène. | 2,12 | 1,97 | » | 2,06 | 2,14 | » | 2,15 |
| Azote. . . . . | » | » | 17,33 | » | » | 17,25 | » |
| Oxygène . . . | » | » | » | » | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^{5} Az^{3} O^{14}.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{14}$. . . . . . . . . . | 1050,0 | 34,56 |
| $H^{5}$. . . . . . . . . . | 62,5 | 2,05 |
| $Az^{3}$ . . . . . . . . . | 531,0 | 17,28 |
| $O^{14}$. . . . . . . . . . | 1400,0 | 46,11 |
| | 3043,5 | 100,00 |

Ce corps possède donc, comme on le voit, la composition de l'anisol trinitrique. On peut, en effet, le formuler de la manière suivante :

$$C^{14} H^{5} O^{2} (AzO^{4})^{3}.$$

Afin de démontrer que telle est bien la constitution du produit formé dans les circonstances précédentes, j'ai fait agir la liqueur sulfuronitrique sur de l'anisol bien pur, et j'ai obtenu une substance parfaitement identique sous le rapport de la composition et des propriétés.

Traité par une dissolution très-étendue de potasse caustique, ou par une eau fortement chargée d'ammoniaque, l'anisol trinitrique ne se dissout pas, et n'éprouve même aucune altération lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition; mais il n'en est plus ainsi lorsqu'on emploie une lessive de potasse de concentration moyenne : l'anisol trinitrique prend alors une coloration d'un rouge brunâtre, intense, et se décompose complétement par une ébullition de quelques minutes. Il se produit, dans cette réaction, un acide azoté particulier qui forme, avec la potasse, un sel à peine soluble dans l'eau froide. Si l'on ajoute au résidu une quantité d'eau telle, que le sel de potasse puisse se dissoudre complétement à la température de l'ébullition, il se sépare de longues aiguilles de couleur châtain-doré par le refroidissement de la liqueur; quand celui-ci est très-lent, ces aiguilles peuvent acquérir une longueur de plusieurs centimètres.

Le sel de potasse précédent, étant traité par l'acide nitrique affaibli et bouillant, lui cède sa potasse, tandis qu'il se sépare une substance très-soluble à chaud dans l'eau, et qui, par le refroidissement, se dépose sous la forme d'aiguilles jaunes très-brillantes. L'acide, ainsi obtenu, peut être facilement purifié par des lavages à l'eau distillée, puis par une nouvelle cristallisation. A l'état de pureté, ce produit possède les propriétés suivantes :

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout très-facilement dans l'eau bouillante, et s'en sépare presque entièrement par le refroidissement. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement [illegible] nier véhicule l'abandonne, par l'évapo-

ration spontanée, sous la forme de petits cristaux prismatiques durs et très-brillants.

L'acide nitrique fumant le dissout très-bien, mais ne paraît pas l'altérer lors même qu'on le porte à l'ébullition.

Il se dissout dans une lessive très-étendue de potasse bouillante, et forme un sel qui se sépare presqu'en entier de la liqueur refroidie. Il se combine pareillement à la soude; mais le sel qui en résulte est beaucoup plus soluble que le précédent, et se présente sous la forme de longues aiguilles d'un jaune d'or. Avec l'ammoniaque, il donne un sel en longues aiguilles orangées peu solubles. Avec la strontiane et la baryte, on obtient de fines aiguilles d'un aspect soyeux d'un beau jaune, qui sont peu solubles.

Il dissout également l'oxyde d'argent; la dissolution, abandonnée à une évaporation lente, laisse déposer le sel sous la forme de fines aiguilles d'un jaune orangé.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},465$ de matière m'ont donné 0,057 d'eau et 0,532 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},450$ du même produit m'ont donné 0,048 d'eau et 0,519 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},397$ du même produit m'ont donné 63 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},755$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},353$ d'un second échantillon m'ont donné 0,045 d'eau et 0,404 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},455$ de même échantillon m'ont donné 71 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

VI. $0^{gr},400$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,047 d'eau et 0,459 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, m'ont conduit aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | VI. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone.... | 31,20 | 31,45 | » | 31,21 | » | 31,29 |
| Hydrogène.. | 1,36 | 1,19 | » | 1,40 | » | 1,30 |
| Azote...... | » | » | 18,34 | » | 18,46 | » |
| Oxygène ... | » | » | » | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^3Az^3O^{14}.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{12}$........ | 900,0 | 31,44 |
| $H^3$........ | 37,5 | 1,31 |
| $Az^3$....... | 531,0 | 18,34 |
| $O^{14}$........ | 140,00 | 48,91 |
| | 2868,5 | 100,00 |

Or telle est précisément la composition de l'acide carbazotique. Comme il en diffère par la forme cristalline, le point de fusion, la solubilité et les caractères extérieurs de quelques-uns de ses sels, je le considérerai comme un produit isomérique avec ce dernier, et je proposerai de le désigner sous le nom d'*acide picranisique.*

Afin de fixer son équivalent, j'ai fait l'analyse de quelques-uns de ses sels.

*Picranisate de potasse.* — Ce sel cristallise en longues aiguilles châtain-doré, présentant, sous certaines incidences, un éclat métallique.

I. $0^{gr},511$ de ce sel m'ont donné 0,167 de sulfate neutre de potasse anhydre, soit 0,090 de potasse réelle, d'où l'on déduit pour le poids atomique de l'acide le nombre 2759,8; le calcul donne le nombre 2750.

II. $0^{gr},650$ d'un second échantillon m'ont donné 0,212 de sulfate neutre de potasse, soit 0,115 de potasse, d'où l'on tire pour le poids atomique de l'acide le nombre 2745.

*Picranisate de baryte.* —Ce sel se dépose, par un refroidissement lent d'une dissolution bouillante, sous la forme de fines ai[illegible] unes d'or, d'un aspect et d'un éclat soyeux. 0g [illegible] e desséchée m'ont donné 0,244 de

sulfate de baryte, soit 0,1598 de baryte, d'où l'on déduit pour le poids atomique de l'acide le nombre 2765; le calcul donne 2756.

*Picranisate d'ammoniaque.* — L'acide picranisique se dissout très-bien dans l'ammoniaque bouillante, et se dépose, par un refroidissement lent, sous forme de longues aiguilles qui, quelquefois, ont une couleur d'un jaune légèrement orangé, et qui, quelquefois, présentent la belle teinte rouge du bichromate de potasse. Une nouvelle cristallisation suffit souvent pour faire passer le sel de l'une de ces modifications à l'autre.

I. $0^{gr},351$ de sel jaune m'ont donné 0,079 d'eau et 0,377 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},370$ du même produit m'ont donné 72 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},762$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},432$ de sel rouge m'ont donné 0,095 d'eau et 0,465 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},404$ du même produit m'ont donné 77 centimètres cubes d'azote à la température de 11 degrés et sous la pression de $0^{m},762$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. | Théorie. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 29,30 | » | 29,35 | » | $C^{12}$... | 900 | 29,27 |
| Hydrogène | 2,49 | » | 2,45 | » | $H^{6}$.. | 75 | 2,43 |
| Azote..... | » | 22,86 | » | 22,89 | $Az^{4}$.. | 708 | 22,76 |
| Oxygène... | » | » | » | » | $O^{14}$.. | 1400 | 45,54 |
| | | | | | | 3083 | 100,00 |

L'acide anisique, homologue de l'acide salicylique, quoique présentant plus de stabilité que ce dernier, ne paraît, pas plus que lui, susceptible de résister à l'action énergique de l'acide nitrique fumant et de la liqueur sulfuronitrique. A partir d'une certaine limite, l'équilibre

primitif se trouve détruit ; une portion du carbone éprouve une véritable combustion et se transforme en acide carbonique, tandis que le produit restant, l'anisol, corps beaucoup plus stable, échange, pour de la vapeur hypoazotique, une quantité d'hydrogène d'autant plus grande, que l'action a été plus prolongée. Le parallélisme le plus complet s'observe entre l'acide salicylique et l'acide anisique, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

| *Série salicylique.* | *Série anisique.* |
| --- | --- |
| $C^{14}H^{6}O^{6}$, acide salicylique. | $C^{16}H^{8}O^{6}$, acide anisique. |
| $C^{14}H^{6}O^{6} - 2CO^{2} = C^{12}H^{6}O^{2}$, phénol. | $C^{16}H^{8}O^{6} - 2CO^{2} = C^{14}H^{8}O^{2}$, anisol |
| $C^{14}H^{6}O^{6} + 2Cl$<br>$= ClH + C^{14}\underset{Cl}{H^{5}}O^{6}$, ac. chlorosalic. | $C^{16}H^{8}O^{6} + 2Cl$<br>$= ClH + C^{16}\underset{Cl}{H^{7}}O^{6}$, acide chloronisiq. |
| $C^{14}H^{6}O^{6} + 2Br$<br>$= BrH + C^{14}\underset{Br}{H^{0}}O^{6}$, ac. bromosalic. | $C^{16}H^{8}O^{6} + 2Br$<br>$= BrH + C^{16}\underset{Br}{H^{7}}O^{6}$, acide bromanisiq. |
| $C^{14}H^{6}O^{6} + AzO^{5}, HO$<br>$= 2HO + C^{14}\underset{(AzO^{4})}{H^{5}}O^{6}$, acide nitrosalicylique ou indigotique. | $C^{16}H^{8}O^{6} + AzO^{5}, HO$<br>$= 2HO + C^{16}\underset{(AzO^{4})}{H^{7}}O^{6}$, acide nitranisique. |
| $C^{14}H^{6}O^{6} + 2AzO^{5}, HO$<br>$= 2CO^{2} + 4HO + C^{12}\underset{(AzO^{4})^{2}}{H^{4}}O^{2}$, phénol binitrique. | $C^{16}H^{8}O^{6} + 2AzO^{5}, HO$<br>$= 2CO^{2} + 4HO + C^{14}\underset{(AzO^{4})^{2}}{H^{6}}O^{2}$, anisol binitrique. |
| $C^{14}H^{6}O^{6} + 3AzO^{5}, HO$<br>$= 2CO^{2} + 6HO + C^{12}\underset{(AzO^{4})^{3}}{H^{3}}O^{2}$, phénol trinitrique. | $C^{16}H^{8}O^{6} + 3AzO^{5}, AO$<br>$= 2CO^{2} + 6HO + C^{14}\underset{(AzO^{4})^{3}}{H^{5}}O^{2}$, anisol trinitrique. |

*Action de la liqueur sulfuronitrique sur l'acide benzoïque.*

Lorsqu'on fait bouillir l'acide benzoïque avec de l'acide nitrique concentré, ou mieux de l'acide nitrique fumant, ce corps échange 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de vapeur hypoazotique, en donnant naissance à l'acide nitrobenzoïque, découvert par Mulder. En faisant usage de la liqueur sulfuronitrique, et en maintenant l'ébullition pendant une heure environ, je suis parvenu à substitu[illegible]ts de vapeur hypoazotique à 2 équi-

valents d'hydrogène, et à produire un nouveau composé que je désignerai sous le nom d'*acide binitrobenzoïque*.

Pour obtenir ce dernier, on chauffe la liqueur sulfuronitrique à 50 ou 60 degrés, puis on y projette, par petits fragments, de l'acide benzoïque fondu; il se manifeste aussitôt une réaction annoncée par un faible dégagement de gaz, en même temps que l'acide se dissout. Quand la dissolution est complétement opérée, on chauffe doucement jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler; on ajoute alors de l'eau à la liqueur acide, après l'avoir toutefois laissée refroidir : il se sépare ainsi des flocons jaunâtres, qui deviennent blancs par le lavage. Quand les eaux de lavage ne manifestent plus de réaction acide, on comprime le produit solide entre des doubles de papier buvard, puis on le reprend par l'alcool bouillant, qui le dissout facilement, et l'abandonne, par le refroidissement, sous forme de petits cristaux très-brillants. Une ou deux nouvelles cristallisations dans l'alcool le donnent parfaitement pur. Si le contact avec la liqueur sulfuronitrique n'avait pas été suffisamment prolongé, il serait nécessaire de le faire bouillir de nouveau, pendant quelque temps, avec cet acide.

Ainsi préparé, l'acide binitrobenzoïque se présente, soit sous la forme de lames miroitantes, soit sous la forme de prismes raccourcis très-brillants, suivant qu'on a abandonné à un refroidissement rapide une dissolution alcoolique saturée et bouillante, ou suivant qu'on a abandonné à l'évaporation spontanée une dissolution alcoolique étendue. Cet acide fond à une température peu élevée. Chauffé doucement, il se sublime sans éprouver d'altération, et vient se condenser, contre les parois froides du vase distillatoire, sous la forme d'aiguilles déliées. L'eau n'en dissout que des traces à froid; elle en dissout plus à la température de l'ébullition. Par le refroidissement de la liqueur, il se dépose sous forme d'aiguilles minces. L'alcool et l'éther le dissolvent assez bien, surtout à chaud.

L'acide nitrique le dissout en forte proportion, à chaud, et l'abandonne, par un refroidissement gradué, sous forme de cristaux durs et brillants.

L'acide sulfurique concentré le dissout à une douce chaleur et le décompose à une température plus élevée.

L'acide binitrobenzoïque forme, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles et cristallisables, qui s'obtiennent directement en saturant l'acide par ces bases. Avec les oxydes de plomb et d'argent, il produit des sels peu solubles, qui s'obtiennent par la méthode des doubles décompositions.

Soumis à l'analyse, l'acide binitrobenzoïque m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},556$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,102 d'eau et 0,806 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},620$ du même échantillon m'ont donné 0,117 d'eau et 0,905 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},482$ du même produit m'ont donné 54 centimètres cubes d'azote à la température de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},580$ d'un second échantillou m'ont donné 0,102 d'eau et 0,842 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},500$ du même échantillon m'ont donné 57 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

VI. $0^{gr},452$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,079 d'eau et 0,651 d'acide carbonique.

VII. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,094 d'eau et 0,722 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 39,53 | 39,80 | » | 39,60 | » | 39,27 | 39,38 |
| Hydrogène. | 2,03 | 2,09 | » | 1,95 | » | 1,94 | 2,08 |
| Azote..... | » | » | 13,22 | » | 13,51 | » | » |
| Oxygène | | » | » | » | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^{14}H^4Az^2O^{12} = \frac{C^{14}\ H^4\ O^4}{(AzO^4)^2}.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{14}$........... | 1050,0 | 39,56 |
| $H^4$........... | 50,0 | 1,88 |
| $Az^2$........... | 354,0 | 13,34 |
| $O^{12}$........... | 1200,0 | 45,22 |
| | 2654,0 | 100,00 |

Afin de déterminer l'équivalent de l'acide binitrobenzoïque, j'ai préparé le sel d'argent, par double décomposition, au moyen du nitrate d'argent et du binitrobenzoate d'ammoniaque; le précipité, bien lavé, est d'un beau blanc : je l'ai séché dans le vide, à l'abri de la lumière.

$0^{gr},470$ de ce produit bien desséché m'ont donné par la calcination 0,159 d'argent métallique, soit 0,171 d'oxyde d'argent; on déduit de là pour le poids atomique de l'acide le nombre 2535,3.

Une seconde expérience m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},612$ de sel d'argent m'ont donné par la calcination 0,206 d'argent métallique, soit 0,221 d'oxyde d'argent; d'où l'on déduit pour le poids atomique de l'acide le nombre 2565,4.

La moyenne de ces deux expériences donne donc 2550,4. Le calcul conduit au nombre 2541,5, en supposant l'acide anhydre représenté par

$$C^{14}H^3Az^2O^{11}.$$

L'acide libre renferme un équivalent d'eau à la place de l'équivalent de l'oxyde d'argent; sa formule sera donc

$$C^{14}H^4Az^2O^{12} = C^{14}H^3Az^2O^{11} + HO.$$

Ce nouveau produit dérive donc bien de l'acide benzoïque, par la substitution de 2 molécules du composé $AzO^4$ à

2 molécules d'hydrogène. En effet, on a

$$C^{14}H^{6}O^{4} + 2AzO^{5} = 2HO + \frac{C^{14}H^{4}O^{4}}{(AzO^{4})^{2}}.$$

Afin de contrôler la formule précédente, et de la fixer d'une manière rigoureuse, j'ai préparé le sel ammoniacal et l'éther, que j'ai soumis à l'analyse directe en les brûlant au moyen de l'oxyde de cuivre.

Le *binitrobenzoate d'ammoniaque* s'obtient en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque, et en évaporant la liqueur par la concentration ; il se sépare sous la forme d'aiguilles déliées qui prennent, lorsqu'elles sont sèches, un fort bel éclat soyeux. Ce sel se dissout facilement dans l'eau, surtout à chaud.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},574$ de matière m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,163 d'eau et 0,767 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,141 d'eau et 0,672 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},403$ du même produit m'ont donné 62 centimètres cubes d'azote à la température de 9 degrés et sous la pression de $0^{m},760$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | Théorie. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 36,44 | 36,65 | » | $C^{14}$... | 1050,0 | 36,68 |
| Hydrogène. | 3,15 | 3,13 | » | $H^{7}$... | 87,5 | 3,06 |
| Azote..... | » | » | 18,52 | $Az^{3}$... | 525,0 | 18,34 |
| Oxygène... | » | » | » | $O^{12}$... | 1200,0 | 41,92 |
| | | | | | 2862,5 | 100,00 |

L'*éther binitrobenzoïque* se prépare facilement, en dissolvant à saturation l'acide binitrobenzoïque dans de l'alcool c          et bouillant; il se sépare, au bout de quelque          ile dont on augmente la proportion

en ajoutant de l'eau à la liqueur alcoolique. Cette huile, qui se concrète par le refroidissement, n'est autre que l'éther en question, souillé par une petite quantité d'acide libre, dont on peut le dépouiller par des lavages avec de l'eau ammoniacale; le résidu, lavé de nouveau avec de l'eau pure, étant repris par l'alcool, s'y dissout à chaud, et s'en sépare, par le refroidissement, sous forme de longues aiguilles déliées et très-brillantes, à peine colorées en jaune. Traité par une dissolution concentrée de potasse, cet éther se détruit rapidement, surtout à chaud, en régénérant de l'alcool et de l'acide binitrobenzoïque.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},425$ de matière m'ont donné par la combustion 0,134 d'eau et 0,697 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},394$ du même produit m'ont donné 0,122 d'eau et 0,646 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},460$ du même produit m'ont donné 46 centimètres cubes d'azote à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^{m},753$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},500$ d'un second échantillon m'ont donné 0,153 d'eau et 0,822 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. | Théorie. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 44,72 | 44,67 | » | 44,83 | $C^{18}$.. | 1350 | 45,00 |
| Hydrogène. | 3,49 | 3,44 | » | 3,39 | $H^{8}$.. | 100 | 3,33 |
| Azote..... | » | » | 11,58 | » | $Az^{2}$. | 350 | 11,67 |
| Oxygène... | » | » | » | » | $O^{12}$.. | 1200 | 40,00 |
| | | | | | | 3000 | 100,00 |

### *Action de l'acide nitrique fumant et de la liqueur sulfuronitrique sur l'acide cuminique.*

L'acide cuminique se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide nitrique fumant; en portant la liqueur à l'ébullition, il se dégage des vapeurs rutilantes, sans qu'aucune action vive se manifeste. Si, après avoir fait bouillir le mélange pendant quelques minutes, on le traite par l'eau, il se sépare une huile jaune pesante, qui ne tarde pas à se concréter. Pour débarrasser ce produit de l'acide nitrique qu'il pourrait retenir, on le broie, on le lave à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis on le fait cristalliser dans l'alcool.

Ainsi préparé, ce produit se présente sous la forme d'écailles d'un blanc jaunâtre, insolubles dans l'eau, se dissolvant au contraire facilement dans l'alcool et l'éther. Il se dissout très-bien aussi dans la potasse de soude et l'ammoniaque, bases avec lesquelles il forme des sels cristallisables.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},450$ de matière m'ont donné 0,220 d'eau et 0,946 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},504$ du même produit m'ont donné 29 centimètres cubes d'azote à la température de 13 degrés et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,240 d'eau et 1,050 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Carbone ........ | 57,33 | » | 27,32 |
| Hydrogène ...... | 5,42 | » | 5,33 |
| Azo[illegible] .... | » | 6,79 | » |
| O[illegible] | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^{20}H^{11}AzO^{8}.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$.......... | 1500,0 | 57,41 |
| $H^{11}$......... | 137,5 | 5,26 |
| Az.......... | 175,0 | 6,69 |
| $O^{8}$.......... | 800,0 | 30,64 |
| | 2612,5 | 100,00 |

Cet acide, qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$\frac{C^{20}\ H^{11}\ O^{4}}{(AzO^{4})},$$

ne diffère donc de l'acide cuminique qu'en ce que 1 molécule d'hydrogène s'y trouve remplacée par 1 molécule de vapeur hypoazotique : nous le désignerons, en conséquence, sous le nom d'*acide nitrocuminique*. Nous avions déjà entrevu ce produit, M. Gerhardt et moi, dans notre travail sur l'essence de cumin. J'ai préparé le sel d'argent par double décomposition, en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution de nitrocuminate d'ammoniaque bien pur. Le sel, qui est d'un beau blanc, ayant été desséché dans le vide, m'a donné par la calcination un résidu d'argent pesant 0,170 pour $0^{gr}$,500 de sel employé; ce qui conduit au nombre 2512 pour représenter le poids de l'équivalent : le calcul conduit au nombre 2500, en adoptant la formule précédente.

Lorsqu'au lieu d'employer l'acide nitrique seul on fait usage d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, les choses se passent tout autrement. Si l'on projette l'acide cuminique fondu par petits fragments dans ce mélange légèrement chauffé, on le voit peu à peu disparaître sans dégagement gazeux et sans réaction violente. La liqueur étant portée à l'ébullition, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et il arrive bientôt un moment où cette liqueur se trouble tout à coup; le liquide se trouve alors rempli de pe-

tites paillettes cristallines très-brillantes. Arrivée à ce terme, l'action est complète : en ajoutant en effet, au liquide troublé, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, le dépôt disparaît, à la vérité; mais, par une ébullition prolongée pendant quelque temps, il reparaît doué de toutes les propriétés qu'il avait auparavant. Ce nouveau produit étant débarrassé, par des lavages convenables, des acides qui le souillent, est traité par l'alcool bouillant qui le dissout et l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme de lames douées de beaucoup d'éclat. L'éther le dissout aussi très-bien. L'acide nitrique fumant, même par une ébullition prolongée, ne paraît exercer aucune action sur lui. Traité par l'ammoniaque caustique ainsi que par des lessives concentrées de potasse ou de soude, il ne se dissout ni à froid ni à chaud, et ne paraît ni susceptible de s'y combiner, ni d'éprouver de leur part aucune altération.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},556$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,202 d'eau et 0,965 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},440$ du même produit m'ont donné 41 centimètres cubes d'azote à la température de 17 degrés et sous la pression de $0^{m},763$.

III. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,178 d'eau et 0,865 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},476$ du même produit m'ont donné 44 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone .......... | 47,33 | » | 47,20 | » |
| Hydrogène ........ | 4,03 | » | 3,96 | » |
| Azote ............ | » | 10,87 | » | 10,79 |
| Oxygène .......... | » | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^{20}H^{10}Az^{2}O^{12}.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$............. | 1500 | 47,25 |
| $H^{10}$............ | 125 | 3,93 |
| $Az^{2}$............ | 350 | 11,03 |
| $O^{12}$............. | 1200 | 37,79 |
| | 3175 | 100,00 |

Or cette formule peut s'écrire ainsi :

$$\frac{C^{20}\,H^{10}\,O^{4}}{(AzO^{4})^{2}};$$

d'où l'on voit que ce produit ne diffère de l'acide cuminique qu'en ce que 2 molécules d'hydrogène ont été éliminées et remplacées par 2 molécules de vapeur hypoazotique. Il conviendrait donc, d'après cela, de désigner ce produit sous le nom d'*acide binitrocuminique;* mais il ne jouit pas de propriété acide. C'est donc un isomère de l'acide binitrocuminique avec une constitution moléculaire différente. On sait, en effet, qu'en accumulant dans un composé de la vapeur hypoazotique à la place de l'hydrogène, on obtient des produits dans lesquels l'acidité devient de plus en plus forte. Exemple : acide phénique et acide picrique, tandis que dans ce cas on observe précisément le contraire.

*Action de l'acide nitrique fumant et de la liqueur sulfuro-nitrique sur le mésitylène.*

On sait que M. Kane a été conduit, par ses recherches sur l'acétone, à considérer ce produit comme un alcool susceptible de se réduire, sous l'influence de corps avides d'eau, en vapeur aqueuse qui se fixe sur ces derniers, et en un carbure d'hydrogène qui, dans cette série, correspondrait au gaz oléfiant ; c'est à ce carbure d'hydrogène qu'il a donné le nom de *mésitylène*. M. Kane dit, dans son

Mémoire relatif aux dérivés de l'acétone, qu'en traitant le mésitylène par l'acide nitrique, on obtient plusieurs produits, au nombre desquels figurent l'aldéhyde mésitique et le *nitromésitylène*, qu'il considère comme dérivant du mésitylène par la substitution de la vapeur nitreuse à de l'hydrogène. En traitant le mésitylène par l'acide nitrique fumant, j'ai obtenu, comme ce chimiste, une huile pesante d'une couleur rouge-brunâtre, répandant une odeur forte et piquante, et ne présentant rien de défini ; il n'en est plus de même lorsqu'on remplace l'acide nitrique par le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique fumants.

Si l'on introduit, par exemple, une certaine quantité de cette liqueur dans un verre à pied, puis qu'on y fasse tomber goutte à goutte du mésitylène bien pur, en ayant soin d'agiter sans cesse avec une baguette de verre, il se sépare bientôt une matière blanche solide, floconneuse, qui, desséchée, se présente sous la forme d'aiguilles fines enchevêtrées. Si l'on opère avec ménagement, c'est à peine si l'on observe une élévation sensible de température. Lorsqu'on a formé une suffisante quantité du nouveau produit, on étend d'eau la liqueur acide, puis on jette sur un filtre la matière solide, qu'on lave à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage n'aient plus de réaction acide. On dessèche alors la matière par expression, entre des doubles de papier buvard, puis on la traite par l'alcool, qui ne la dissout pas sensiblement à froid, mais qui lui enlève une substance qui la colore en jaune rosé. Ainsi préparé, ce produit est incolore et cristallise en fines aiguilles. Pour l'avoir encore plus pur, on peut le sublimer à une douce chaleur ; on obtient de la sorte une substance d'une blancheur parfaite, sous forme d'aiguilles très-déliées et brillantes, présentant l'aspect des fleurs argentines d'antimoine. On obtient ce produit sous forme d'aiguilles prismatiques bien nettes, en v[illegible]utte à goutte le mésitylène dans la liqueur sulf[illegible]squ'à ce qu'elle commence à se

troubler, et l'abandonnant ensuite dans une atmosphère très-humide, le produit se sépare alors avec beaucoup de lenteur, et cristallise très-nettement.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,155 d'eau et 0,778 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},540$ du même produit m'ont donné 0,170 d'eau et 0,837 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},416$ du même produit m'ont donné 58 centimètres cubes d'azote à la température de 13 degrés et sous la pression de $0^{m},762$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},434$ d'un second échantillon m'ont donné 0,142 d'eau et 0,672 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone ....... | 42,43 | 42,29 | » | 42,26 |
| Hydrogène..... | 3,44 | 3,49 | » | 3,61 |
| Azote.......... | » | » | 16,55 | » |
| Oxygène ....... | » | » | » | » |

et s'accordent avec la formule

$$C^6H^3AzO^4.$$

En effet, on a :

| | | |
|---|---|---|
| $C^6$ ........... | 450,0 | 42,35 |
| $H^3$........... | 37,5 | 3,53 |
| Az........... | 175,0 | 16,47 |
| $O^4$........... | 400,0 | 37,65 |
| | 1062,5 | 100,00 |

### *Conclusions.*

Il résulte de l'ensemble des recherches qui précèdent, que dans l'emploi du mélange d'acide sulfurique et nitrique fumants :

1°. L'acide sulfurique n'entre jamais, soit en nature, soit à l'état d'acide sulfureux, comme partie constituante des combinaisons nouvelles auxquelles ce réactif donne naissance;

2°. Qu'en tant qu'on opère avec des quantités égales d'acide nitrique fumant ou de liqueur sulfuronitrique, on fixe pour une action d'une même durée, plus d'azote et d'oxygène dans le second cas que dans le premier.

De quelle manière agit maintenant l'acide sulfurique dans le mélange précédent? est-ce en s'emparant de l'eau que pourrait retenir la matière organique? Mais les phénomènes sont les mêmes, soit qu'on opère sur des produits de composition ternaire, contenant, soit de l'eau de cristallisation, soit de l'eau de combinaison, tels que le ligneux, l'amidon, le sucre, la dextrine, etc.; soit qu'on agisse sur des carbures d'hydrogène, tels que le benzène, le benzoène, le naphtaline. Est-ce à l'état d'acide azotique, que l'azote se trouve fixé dans ces substances, ou bien à l'état de vapeur hypoazotique $AzO^4$? Il me paraît constant que c'est sous cette dernière forme que doit entrer l'azote; du moins, dans le cas des carbures d'hydrogène, on ne saurait faire d'autre hypothèse. En effet, si l'on fait agir l'acide azotique fumant sur un carbure d'hydrogène

$$C^m H^n,$$

l'analyse nous apprend que les différents produits qui peuvent résulter de cette action sont toujours représentés par l'une des formules

$$C^m H^{n-1} AzO^4 \quad \text{ou} \quad C^m H^{n-2} Az^2 O^8 \quad \text{ou} \quad C^m H^{n-3} Az^3 O^{12}, \text{ etc.}$$

Or

le nitrobenzide $C^{12} H^5 AzO^4$,
le nitrobenzoène $C^{14} H^7 AzO^4$,
le nitronaphtaline $C^{20} H^7 AzO^4$,

ne peuve[...] ment renfermer d'acide azotique $AzO^5$.
Nous adr[...] 'nalogie, qu'il en est de même de

l'acide nitrobenzoïque

$$C^{14}H^{5}AzO^{8},$$

de l'acide indigotique (ou nitrosalycilique)

$$C^{14}H^{5}AzO^{10},$$

et d'une foule de composés du même genre.

Quant au ligneux fulminant, à la *pyroxyline* de M. Pelouze, il est possible que les choses se passent autrement, et que ce composé curieux renferme de l'acide azotique, fixé sur le tissu à la manière d'une matière colorante ou d'un mordant; ce qu'il y a de certain, c'est que cette substance présente des caractères un peu différents de ceux dans lesquels on est en droit d'admettre la fixation du composé $AzO^{4}$.

Mais si, dans ces derniers composés, il y a substitution de la molécule $AzO^{4}$ à 1 molécule d'hydrogène, il y a évidemment formation d'eau; ainsi

$$C^{m}H^{n} + AzO^{5}, HO = C^{m}H^{n-1}AzO^{4} + 2HO.$$

Cette eau s'ajoute donc à celle que contient déjà l'acide azotique, et tend à l'affaiblir. L'acide sulfurique au maximum de concentration, qu'on ajoute à l'acide azotique, ne servirait-il pas à retenir cette eau, et à empêcher ce dernier de s'affaiblir, de telle sorte que la partie non employée, ne pouvant s'hydrater, puisse réagir à son tour sur le premier produit formé, et donner naissance à un nouveau composé dérivé, comme lui, par substitution? Peut-être se forme-t-il, entre l'acide sulfurique et l'acide azotique, quelque combinaison particulière, qui agit plus efficacement que ne le ferait l'acide azotique seul, pour produire des phénomènes de cette nature. C'est à l'expérience à prononcer.

La cause première de ces curieux phénomènes est évidemment due à la combustion d'une partie de l'hydrogène de la matière organique, par une quantité proportionnelle d'oxygène de l'acide azotique; ce dernier, abandonnant 1 équivalent d'oxygène, devient $AzO^{4}$, qui est beaucoup

plus stable que lui, et, comme cette combustion n'est pas assez perturbatrice pour rompre l'équilibre de la molécule, le composé $AzO^4$ vient prendre la place de l'hydrogène éliminé à l'état d'eau, de telle sorte que bien que les propriétés chimiques du composé primitif soient modifiées par l'introduction de $AzO^4$ à la place de H, le groupement mécanique est néanmoins resté le même.

Ces résultats sont entièrement comparables à ceux qui se produisent dans l'action réciproque du chlore et des matières organiques; ce qui détermine l'action, c'est l'affinité du chlore pour l'hydrogène, ainsi que l'a si bien développé M. Chevreul dans un article relatif aux substitutions : le phénomène dominant est donc la combustion d'une partie de l'hydrogène de la matière organique, par une quantité proportionnelle de chlore; la substitution n'est qu'un phénomène secondaire.

Quoi qu'il en soit, on voit que le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumants est un réactif d'un emploi précieux, lorsqu'on voudra fixer le maximum de vapeur hypoazotique $AzO^4$ dans une matière organique. A l'aide de ce réactif, M. Pelouze et d'autres chimistes ont produit dans ces derniers temps de curieuses combinaisons, qui, soigneusement étudiées, pourront conduire à des résultats importants pour la pratique : à son aide, j'ai pu me procurer de nouvelles combinaisons dérivées de quelques séries, dont je me suis occupé à plusieurs reprises; j'ai pu combler ainsi quelques vides, que l'emploi de l'acide nitrique seul ne m'avait pas permis de remplir. C'est ainsi, qu'en ce qui concerne la série salicylique et la série anisique, qui en est si voisine, j'ai pu me procurer quelques termes qui formaient des lacunes. Les termes manquants dans ces séries sont assez rares maintenant; j'ose espérer qu'en poursuivant ces recherches avec persévérance, je parviendrai à les produire.

---

# SUR LA RÉSONNANCE MULTIPLE DES CORPS;

PAR M. DUHAMEL,
Membre de l'Institut.

---

La question que nous traitons ici est loin d'être neuve, et l'on peut dire, cependant, qu'elle n'est pas encore résolue; c'est-à-dire que les savants ne sont pas encore arrivés à avoir sur ce point une opinion commune et incontestée. L'objet de ce Mémoire est d'établir cette opinion.

Ce que l'on y trouvera paraîtra peut-être tellement évident et si peu éloigné de ce que l'on connaissait, que les personnes qui s'étaient trop facilement satisfaites depuis longtemps sur cette matière, pourront, en acceptant mon explication, rester persuadées qu'elles n'ont jamais vu la chose autrement. Je m'attends à ce qu'il en soit ainsi, et je consens, si l'on veut, à ce que l'on trouve toutes mes idées et mes expériences dans les Mémoires antérieurs des physiciens et des géomètres. Tout ce que je demande, c'est que l'on reconnaisse qu'il ne peut plus y avoir deux opinions sur cette matière : je n'aurai appris qu'une chose, c'est que tout le monde était d'accord : cela me suffit.

C'est sans doute un des phénomènes les plus remarquables de l'acoustique, que la coexistence de plusieurs sons émanant d'un même corps vibrant. L'expérience montre que les sons qui peuvent être produits isolément par un même corps peuvent souvent s'y produire simultanément. Ce phénomène a donné lieu à des explications très-diverses, dont aucune n'a obtenu l'assentiment complet des géomètres et des physiciens. J'ai proposé, en 1840, quelques vues nouvelles sur ce sujet; et les expériences que j'avais faites pour les confirmer, parurent jeter quelque lumière sur cette question. Toutefois, je n'étais pas encore entièrement satisfait, et j'annonçais que mes recherches sur ce point n'étaient pas terminées. Maintenant le problème me semble

complétement résolu; j'en ai la solution depuis plusieurs années. Elle me parut si naturelle, que je dus penser qu'elle se présenterait à bien d'autres qu'à moi, et de là, sans doute, le peu d'empressement que j'ai mis à en entretenir les savants. Peut-être même aurais-je gardé plus longtemps le silence, si de récentes publications ne m'avaient prouvé qu'il y avait encore quelque chose à apprendre sur ce point.

Et remarquons d'abord qu'il ne saurait être question d'expliquer comment nous pouvons percevoir plusieurs sons à la fois; pas plus que l'on ne doit chercher à expliquer comment nous pouvons éprouver à la fois plusieurs sensations de tout autre espèce. Ce que l'on doit se proposer, c'est de faire rentrer le phénomène dont il s'agit, dans une classe plus générale de phénomènes reconnus; mais c'est précisément ce que n'ont pas assez cherché ceux qui ont étudié ce sujet; c'est ce que j'avais tenté il y a quelques années : c'est ce que je crois être parvenu à faire aujourd'hui.

Je commencerai par rappeler en peu de mots ce qui avait été dit avant moi sur ce sujet.

Le père Mersenne, dans son *Harmonie universelle*, après avoir réfuté certaines explications que l'on donnait de ce phénomène, cherche à établir qu'il est produit par diverses réflexions de l'air sur la surface du corps qui fait entendre plusieurs sons à la fois. Sa théorie n'ayant pas été adoptée, nous nous dispenserons de l'exposer avec détail, et nous passerons à celle qui a obtenu l'assentiment du plus grand nombre des physiciens.

Cette théorie, ébauchée d'abord par Sauveur, a été tellement développée et étendue par Daniel Bernoulli, qu'il en est, en quelque sorte, considéré comme l'auteur. Ce savant illustre, dans sa solution du problème des cordes vibrantes, considère la figure initiale de la corde, comme formée par la superposition d'un nombre indéfini de courbes, ayant pour bases, les [illegible] eur entière de la corde, les autres

la moitié, le tiers, le quart, etc. Si ces diverses courbes étaient prises séparément pour la figure de la corde, on entendrait le son fondamental pour la première, l'octave pour la seconde, la douzième pour la troisième, etc. Or l'analyse démontrait que si les ordonnées de la figure initiale étaient les sommes de celles qui correspondent à un nombre quelconque de ces courbes, les ordonnées variables avec le temps seraient toujours les sommes de celles qui leur correspondraient, au même instant, dans les mouvements partiels qui se rapporteraient à chacune des courbes, prise pour figure initiale. De là Daniel Bernoulli concluait que le mouvement de chaque point pouvant ainsi se décomposer en une suite d'autres, qui, s'ils existaient seuls, feraient entendre les sons 1, 2, 3, 4, etc., on devait nécessairement entendre tous ces sons à la fois. Voici comment il s'exprime, dans le cas particulier où l'octave seule se fait entendre avec le son fondamental : « Ce mouvement absolu du point D » renferme réellement deux mouvements périodiques, l'un » par rapport au point C, et l'autre, par rapport au point B. » Le nombre des premiers retours périodiques sera toujours » double de celui des seconds. *L'esprit s'aperçoit de l'une » et de l'autre espèce de ces retours périodiques, et re- » marque par là un double son, dont l'un est l'octave » de l'autre.* »

Cette explication un peu subtile ne satisfit pas cependant tous les géomètres, et, au fond, ce n'est pas une explication, puisque le fait en question n'est pas ramené à d'autres faits admis.

Lagrange fit très-bien observer que cette décomposition du mouvement était une conception purement géométrique, mais qui ne prouvait rien relativement au son produit; il ajoutait que ce son ne pouvait résulter que du mouvement absolu, lequel était unique. Daniel Bernoulli fut très-surpris de ces objections, qui ne changèrent en rien ses idées. On lit le passage suivant dans son Mémoire intitulé

*Recherches physiques, mécaniques et analytiques sur le son, et sur les tons des tuyaux d'orgues :*

« J'ai donné l'explication de ce phénomène par rapport
» aux cordes dans les *Mémoires de Berlin* de 1753. Cette
» explication est si lumineuse et si manifeste par elle-même,
» qu'il faut que le célèbre M. de Lagrange ne l'ait pas exa-
» minée avec assez d'attention. Non content de la rejeter, il
» blâme le savantM. Euler de l'avoir approuvée. Soient
» $l$ la longueur de la corde, $\pi$ le demi-cercle dans le
» rayon $= 1$; peut-on douter que l'équation

$$y = \alpha \sin \frac{\pi x}{l} + \beta \sin \frac{3 \pi x}{l}$$

» ne marque l'état d'une corde qui fait en même temps les
» vibrations du premier et du troisième ordre, et qui, par
» conséquent, donne en même temps le son fondamental
» et sa douzième? Pourquoi la corde donnerait-elle plutôt
» le son fondamental que sa douzième, puisqu'en faisant
» $\alpha = 0$ on n'entendra absolument que ladite douzième,
» et qu'en faisant $\beta = 0$, on n'entendra que le son fon-
» damental? »

Il faut convenir que ce raisonnement est peu concluant; car ne pourrait-il pas se faire qu'un seul son se fît entendre et fût déterminé par le rapport de $\alpha$ à $\beta$? et si l'on en entendait plusieurs, pourquoi serait-ce uniquement ceux qu'on obtient quand $\alpha$ ou $\beta$ sont nuls?

L'obscurité de toute cette argumentation était inévitable; elle tient au vice de la direction qu'a suivie ce grand physicien : il a cherché à démontrer directement qu'on devait éprouver à la fois deux sensations, au lieu de chercher simplement à ramener le phénomène à un autre. Cette réduction est l'objet qu'on doit toujours se proposer; et lors même qu'une classe de phénomènes est ramenée à une autre classe encore peu connue, la science a toujours fait un progrès, en [illegible] a découvert de nouveaux rapports, et

qu'au lieu de deux difficultés on n'en a plus qu'une. Dans le cas actuel, on ne peut avoir pour objet, comme nous l'avons déjà dit, d'expliquer la double sensation; on doit uniquement se proposer de faire rentrer le phénomène que l'on étudie dans une autre classe pour laquelle cette double sensation soit admise.

Frappé du peu de solidité des raisons alléguées en faveur de ces diverses théories sur une question qui offrait tant d'intérêt par elle-même, je cherchai, comme le demandait Lagrange, à bien reconnaître le mouvement absolu des différents points du corps vibrant. Des raisonnements applicables à toute espèce de corps, suivis de calculs précis relatifs au cas simple des cordes, me conduisirent à une proposition qui peut s'énoncer ainsi :

*Lorsqu'un corps est ébranlé par plusieurs causes qui produiraient séparément les sons simples qu'il peut rendre, sa surface se partage généralement en un certain nombre fini de parties, dans chacune desquelles les vibrations ont des durées inégales. Ces différentes durées se rapportent aux sons correspondants aux différentes causes; et l'on se trouve dans le même cas que si l'on avait plusieurs surfaces séparées ayant chacune un mouvement de vibration particulier.*

Pour reconnaître la vérité de cette proposition dans le cas simple de deux sons coexistants, il faut d'abord observer que si chacun d'eux existait seul, il correspondrait à un système différent de lignes nodales. Or, si l'on fait agir à la fois, ou successivement, les deux causes qui produiraient chacun de ces mouvements, il en résultera un mouvement composé de deux autres par superposition, d'après le principe général des petits mouvements. D'où il suit que, dans tous les points de la ligne nodale de l'un quelconque de ces deux mouvements, ce sera l'autre mouvement seul qui se produira. Mais il est facile de reconnaître, au moyen du calcul, que les points voisins d'une de ces lignes exécuteront

un nombre égal de vibrations ; et si l'on marche, par exemple, de celle où le nombre des vibrations est le plus grand, vers l'autre, il y aura un certain nombre de vibrations dont l'amplitude diminuera successivement, et deviendra nulle quand on passera par la ligne de séparation des deux régions relatives à chacun des sons : le nombre des vibrations restera alors le même jusqu'à ce que l'on parvienne à la limite de la région dans laquelle on est entré.

Ce raisonnement montre clairement que la surface se partagera généralement en deux ou un plus grand nombre de parties, dans chacune desquelles le nombre des vibrations correspondra à un seul des deux sons ; et il était bien naturel d'en conclure que ces deux sons seraient entendus comme provenant de surfaces différentes.

Cette proposition parut entièrement neuve lorsque je l'énonçai en 1840. Et, en effet, dans les ouvrages publiés jusque-là on n aurait pu trouver que de vagues suppositions, comme on en rencontre dans l'ouvrage du père Mersenne, et auxquelles il ne s'arrêtait pas lui-même ; ou encore quelque résultat accidentel de calcul offert dans des exemples particuliers, et dont on ne tirait d'ailleurs aucune induction semblable aux miennes. Je dirai même que je n'ai remarqué ces rapports éloignés que longtemps après avoir démontré ma proposition générale, et en recherchant minutieusement tout ce qui pouvait avoir quelque analogie avec elle. J'ajouterai enfin qu'elle était si peu attendue, qu'elle fut contestée d'abord, principalement par M. Savart, lorsque je l'énonçai comme conséquence théorique des lois du mouvement ; il me prédisait même que les expériences que je me proposais de faire pour la confirmer ne me donneraient pas le résultat que j'attendais. Pour moi, je n'avais aucun doute à cet égard, et je vais rendre compte, en peu de mots, de ces expériences, me bornant à celles qui se rapporten[illegible] [illegible]ues ou aux timbres, comme plus faciles à reprod[illegible] [illegible]oncluantes que celles qui se rap-

portent aux cordes. Je pris d'abord une plaque carrée d'environ 2 décimètres de largeur sur 4 millimètres d'épaisseur, fixée au centre et libre en tous ses autres points. En promenant l'archet perpendiculairement au plan de la plaque et en l'un quelconque de ses angles, on obtenait le son le plus grave, et les lignes nodales étaient les deux parallèles aux côtés, menées par le centre. Si, au contraire, on plaçait l'archet au milieu de l'un des côtés, la plaque partant du repos, on obtenait un son plus élevé d'un peu moins d'une quinte, et les lignes nodales étaient les deux diagonales de la plaque.

Si, maintenant, après avoir produit l'un des sons, qui se maintient pendant assez longtemps, on agit avec l'archet comme on fait pour produire l'autre quand la plaque est en repos, on entend à la fois les deux sons : les lignes nodales disparaissent, comme l'avait remarqué M. Savart, et comme Daniel Bernoulli l'avait déjà remarqué dans le cas des cordes. Il ne reste plus qu'à déterminer le rapport des nombres de vibrations exécutées dans un même temps par deux points situés dans le voisinage de chacune des lignes nodales, qui n'existent que quand chaque son a lieu isolément. C'est ce que j'ai fait au moyen de l'appareil dont j'ai déjà parlé, et j'ai trouvé constamment le rapport de 31 ou 32 à 45, comme je devais le trouver pour les deux sons, dont la distance était un peu moindre qu'une quinte.

Je dois ajouter que l'on pouvait encore faire une autre vérification moins susceptible de précision. En approchant l'oreille de l'un des angles, on n'entendait presque que le son grave; et, au contraire, en l'approchant du milieu d'un côté, on n'entendait que le son aigu : d'où il semblait résulter que les deux sons étaient produits par des parties différentes de la plaque.

J'ai cherché sur le contour le point de séparation des parties relatives à chaque nombre de vibrations ; mais ce point varie avec le rapport des intensités des deux causes

d'ébranlement, et cette recherche n'offre qu'un intérêt secondaire.

Je communiquai ces résultats à M. Savart, et il voulut bien répéter immédiatement cette expérience avec moi, en faisant usage de tuyaux renforçants, qu'il mettait à l'unisson, tantôt avec l'un des sons, tantôt avec l'autre. En approchant l'un des tuyaux successivement des diverses parties de la plaque, le son était considérablement renforcé dans les unes, et ne l'était pas sensiblement dans les autres : les premières semblaient donc ne produire que le son de ce tuyau; les secondes présentaient un effet analogue avec le second tuyau. Ces résultats sont tout à fait d'accord avec les miens.

Nous avons considéré ensuite les sons simultanés produits par un grand timbre, et nous avons cru reconnaître dans le cas de deux, et même de trois sons, que chacun d'eux existait seul dans une même partie de la surface. Nous n'avons pas donné à cette expérience le même degré de précision qu'aux premières, parce que le résultat se présentait naturellement comme il était attendu.

On était donc porté, tant par les raisonnements que par les expériences dont il a été question, à admettre cette loi générale de la coexistence des sons, que :

*Lorsqu'une même surface vibrante fait entendre à la fois plusieurs sons, chacun d'eux existe dans une ou plusieurs parties finies de la surface, et semble y être seul sensible; de sorte que l'oreille est affectée comme elle le serait par plusieurs surfaces séparées, qui feraient entendre chacune un seul des sons dont il s'agit.*

Ainsi dans ce Mémoire, m'appuyant sur des faits nouveaux, que j'avais reconnus théoriquement, puis démontrés par l'expérience, j'avais essayé de ramener le phénomène en question à une autre classe de phénomènes admis sans contestation consistent en ce que nous percevons simultaném ›duits par les vibrations de points

différents. Ces inductions ne furent contestées par aucun physicien. M. Poisson lui-même, qui s'était beaucoup occupé d'acoustique, n'y fit aucune objection. C'est à cette même classe de phénomènes, que je vais ramener aujourd'hui ceux dont il est question ; mais ce sera au moyen d'une théorie plus simple et en même temps plus générale, qui fera disparaître les lacunes et les incertitudes qui subsistaient encore, et qui m'avaient engagé à m'occuper de nouveau de ce sujet.

*Explication générale des sons simultanés produits par un même corps.*

Nous admettons que lorsque plusieurs points d'un milieu ont des mouvements vibratoires différents, on entend, en général, les divers sons que chacun d'eux ferait entendre s'il était seul en mouvement ; et nous nous proposons de ramener à ce phénomène celui de la perception de plusieurs sons simultanés produits par un seul point en mouvement.

En d'autres termes, il faut prouver que nos organes sont sensiblement affectés de la même manière par plusieurs mouvements existant en des points distincts du milieu environnant, ou par un seul mouvement résultant de la composition des premiers en un même point de ce milieu.

Commençons par remarquer que lorsqu'un point du milieu n'est pas à une très-petite distance de notre oreille, son mouvement produit en tous les points de notre organe des mouvements qui ne diffèrent pas sensiblement de ceux qui auraient lieu, si l'on substituait au premier point du milieu tout autre qui n'en fût pas très-éloigné, et qui fût animé du même mouvement. C'est ce que le calcul et l'expérience démontrent facilement.

Cela posé, nous savons, par le principe de la superposi-

tion des petits mouvements, que dans un système quelconque de points matériels, homogènes ou non, mais dont les actions mutuelles ne dépendent que de leurs distances; si un ou plusieurs de ces points ont des mouvements résultant de la composition de plusieurs autres, le déplacement et la vitesse de tout point du système pourront être considérés à chaque instant, comme résultant de ceux qu'on y observerait au bout du même temps dans les mouvements du système, correspondants aux divers mouvements composants des premiers points.

Mais, d'après la remarque précédente, nos organes seront affectés de la même manière, par le mouvement d'un point du milieu ou par un mouvement identique attribué à un autre point voisin du premier. D'où résulte la proposition suivante :

*Lorsqu'un point quelconque du milieu qui nous environne est animé d'un mouvement résultant de la composition de plusieurs autres, tous les points de nos organes se trouvent sensiblement affectés de la même manière qu'ils le seraient si ces divers mouvements composants, au lieu de se trouver réunis en un même point, existaient séparément en divers points du premier.*

Et réciproquement,

*Si plusieurs points d'un milieu animés de mouvements vibratoires différents nous font entendre simultanément plusieurs sons, il suffira, pour qu'un seul point du milieu nous fasse entendre tous ces mêmes sons à la fois, de donner à ce point le mouvement résultant de la composition des premiers.*

On voit donc, comme nous l'avions annoncé, que le phénomène de la multiplicité des sons que fait entendre un même corps, rentre dans une autre classe de phénomènes, celle de la coexistence des sons produits par des corps distincts qui [illegible] ultanément le milieu. Il suffit, en effet, que [illegible] un corps sonore, quant au dé-

placement de ses molécules et aux vitesses imprimées, puisse être considéré comme résultant de la composition de plusieurs états initiaux correspondants à divers sons simples qu'il peut produire, pour que tous ces sons soient produits en nous, par chacun des points de la surface de ce corps.

Il est possible, d'ailleurs, que l'un de ces sons soit plus fortement produit qu'un autre dans certaines régions du corps, et même qu'il y ait des points où il domine entièrement. Ces diverses circonstances dépendront de la vitesse dans les vibrations diverses qui viennent se composer en chaque point. En effet, puisque nous recevons les mêmes impressions que si des points distincts du milieu étaient respectivement animés de ces mouvements élémentaires, les sons simultanés qui proviendront d'un même point auront des intensités très-différentes, si la grandeur des vitesses est elle-même très-différente dans les vibrations composantes. L'expérience confirme cette proposition : car, comme j'ai déjà eu occasion de le dire, lorsqu'un corps fait entendre plusieurs sons à la fois, il y a des portions de sa surface qui semblent ne rendre qu'un seul son, quoique cependant on puisse s'assurer, par des procédés particuliers, qu'ils en font entendre plusieurs autres.

*Expériences qui confirment la théorie précédente.*

Les considérations théoriques sur lesquelles j'ai fondé l'explication de la résonnance multiple des corps ne me semblent pouvoir donner lieu à aucune difficulté; et l'on ne peut se refuser à admettre que le mouvement d'un seul point puisse produire la sensation de plusieurs sons, dès que l'on admet que cet effet peut résulter du mouvement de plusieurs. Néanmoins, j'ai pensé qu'il n'était pas sans intérêt de démontrer ce fait expérimentalement. Il fallait d'abord trouver un moyen précis pour déterminer le son rendu par chaque point de la surface d'un corps vibrant. Je dus d'abord renoncer à celui que j'avais déjà employé pour peindre sur un plan qui se déplace le mouvement du

point vibrant, puisqu'il s'agissait de vérifier une sensation, et que l'on n'aurait même pas pu affirmer qu'un mouvement qui aurait paru peindre les mêmes vibrations que lorsque l'on n'entendait qu'un son, n'aurait pas renfermé quelque différence imperceptible aux yeux, mais qui aurait produit un effet sensible à l'oreille : il fallait donc s'en rapporter uniquement à ce dernier sens. J'essayai divers procédés dont les résultats laissaient toujours de l'incertitude, et je m'arrêtai enfin à celui que je vais faire connaître et qui est à l'abri de toute erreur.

Je rappellerai d'abord que lorsqu'une tige ou un fil élastique, indéfini dans un sens, a son extrémité soumise à un petit mouvement quelconque, chacun de ses points est animé successivement de ce même mouvement, qui se propage avec une vitesse constante. Si le fil est d'une longueur finie, ce premier mouvement se complique d'un second qui dépend de la longueur du fil, mais est insensible par rapport à l'autre ; et l'expérience montre en effet que le seul son que transmette le fil, ou la tige, est celui qui correspond aux vibrations communiquées à son extrémité.

Il résulte de là que, pour étudier le mouvement propre d'un point quelconque de la surface d'un corps vibrant, il suffit d'y fixer l'une des extrémités d'un fil élastique, de mettre l'autre extrémité en communication avec une oreille en bouchant l'autre exactement, et en empêchant le son de parvenir à la première autrement que par l'intermédiaire du fil. C'est ce qu'il est très-facile de réaliser, et l'on peut vérifier facilement qu'on y est parvenu. En effet, on remarque que le fil doit être tendu pour que le son soit sensible : on peut à volonté tendre le fil entier, ou laisser flexible la partie qui avoisine la surface vibrante ; et l'on reconnaît que dans le premier cas on entend un son très-distinct, tandis qu'on n'entend rien dans le second. Cela prouve deux choses importantes, savoir : que le son qu'on entend est t[illegible] le fil seul ; et en second lieu, qu'il

ne provient que du point où il est lié à la surface, et que les autres parties de cette surface n'agissent pas sensiblement sur lui par l'intermédiaire de l'air : car, si cela était, on entendrait encore un son quand ce fil serait tendu dans toute sa longueur, excepté dans le voisinage du point où il est attaché.

Une fois en possession d'un procédé si simple et si sûr, pour connaître le son rendu par un point quelconque de la surface d'un corps vibrant, je l'ai appliqué à la recherche pour laquelle je l'avais imaginé ; et voici les résultats auxquels j'ai été conduit :

J'ai fait vibrer une plaque carrée de manière à faire entendre deux sons; j'ai fixé l'extrémité d'un fil de caoutchouc, successivement en divers points de la surface, et j'ai toujours entendu les deux sons, en m'assurant qu'ils n'étaient transmis que par le fil; cela avait lieu même aux points où l'influence géométrique de l'un des mouvements était insensible. D'où il résulte que chaque point de la plaque faisait entendre le double son, comme la théorie que j'ai exposée l'avait rigourensement établi, et on les distingue par ce procédé, lors même que l'un d'eux est devenu si faible qu'il ne serait plus perçu par l'intermédiaire de l'air.

Lorsque la plaque faisait entendre trois sons, le fil en donnait encore la sensation. Au lieu d'une plaque on peut choisir des timbres, des cordes, enfin des corps de forme quelconque, et l'on observera généralement le même fait. Néanmoins on pourrait imaginer des formes telles, que cette loi pût subir des exceptions, et ne pas se vérifier dans toute l'étendue de la surface. Il pourrait se faire que le mouvement relatif à l'un des sons fût si faible dans certaines parties de la surface, que quand même il y existerait seul, il ne fît entendre aucun son; dans ce cas, à plus forte raison ne l'entendrait-on pas lorsque ce mouvement serait combiné avec un autre, et l'on reconnaîtra toujours

facilement que les cas particuliers qui, au premier abord, sembleraient constituer des exceptions, s'expliquent naturellement au moyen de nos principes.

Je résumerai tout ce Mémoire en disant que j'ai établi théoriquement et expérimentalement la proposition suivante :

*Si l'on décompose le mouvement vibratoire d'un point en plusieurs autres, l'oreille se trouve affectée sensiblement de la même manière par le mouvement de ce point, qu'elle le serait par autant de points distincts animés chacun de l'un de ces mouvements composants.*

Le phénomène de la multiplicité des sons rendus par un seul point est donc ramené à celui de l'audition simultanée des sons rendus par des points séparés. Étant ramené à un phénomène admis, il est expliqué ; et je crois pouvoir dire qu'il ne l'avait pas encore été complétement jusqu'ici.

La conclusion de ces recherches est donc que les phénomènes de perception simultanée de plusieurs sons provenant du mouvement, soit de plusieurs points, soit d'un seul, ne sont que des variétés d'un même phénomène général qui peut s'énoncer de la manière suivante :

« Lorsque notre appareil auditif est animé d'un mouve-
» ment qui peut se décomposer géométriquement en plu-
» sieurs autres qui, s'ils existaient séparément, feraient
» entendre des sons différents, nous percevons générale-
» ment tous ces sons à la fois. »

## ÉTUDE SUR LES RECHERCHES ÉLECTRO-PHYSIOLOGIQUES DE GALVANI ;

PAR M. GAVARRET.

---

La seconde moitié du XVIII^e siècle vit naître et s'accomplir un mou[illegible] scientifique remarquable : la bouteille de Leyde é[illegible], de grandes batteries électriques

avaient été mises en jeu; Franklin venait de démontrer au monde étonné l'identité de la foudre et du fluide électrique; des expériences publiques avaient fait connaître l'action puissante de la commotion électrique sur les êtres organisés. Séduits par des résultats si nouveanx, si inattendus, quelques esprits ardents purent croire un instant avoir découvert la cause des phénomènes de la vie. L'entraînement fut tel, qu'en peu d'années une physiologie végétale tout entière fut fondée sur l'intervention supposée de l'électricité atmosphérique.

Il suffisait d'électriser les graines, même avant les semailles, pour obtenir une récolte plus hâtive et plus belle. Le labour n'était plus un moyen d'ameublir le sol, mais de faciliter les rapports entre l'électricité atmosphérique et les graines des plantes. L'action des racines sur les sucs de la terre, l'ascension de la séve vers les parties supérieures des végétaux, trouvaient leur explication dans les mouvements de l'électricité. Le même agent communiquait aux feuilles et aux parties vertes la propriété de décomposer l'acide carbonique de l'amosphère, et tenait la fécondation sous sa dépendance immédiate. Enfin, on alla jusqu'à trouver dans l'électricité *une nourriture appropriée pour les végétaux.*

Ce qu'on avait fait pour les végétaux, on le fit pour les animaux. L'électrisation fut annoncée comme un excellent moyen d'opérer des incubations artificielles et de favoriser les métamorphoses des vers à soie. L'Académie de Lyon couronna, en 1776, un Mémoire de M. de Thourry, de la congrégation de l'Oratoire, dans lequel tous les actes physiologiques et pathologiques des animaux étaient rapportés à une cause unique, à une prétendue circulation d'électricité à travers les organes de l'économie.

Quand on a la patience de lire les publications de ce genre, dont fourmillent les Recueils scientifiques de cette époque, on rencontre sans doute les beaux travaux de

Walsh et de Spallanzani sur les poissons électriques, et une expérience très-curieuse de Swammerdam, que M. Duméril a le premier signalée à l'attention publique; mais on voit avec surprise que toutes ces théories physiologiques et pathologiques reposent sur de simples assertions, ou sur de mauvaises observations qui ne supportent pas l'examen le plus superficiel.

Aussi, lorsque quelques observateurs sérieux entrèrent dans la lice à la suite d'Ingenhousz, ils n'eurent pas de peine à renverser tout cet échafaudage d'hypothèses gratuites. L'édifice s'écroula sous les coups du ridicule, il tomba aussi facilement qu'il s'était élevé; mais en tombant il laissa après lui des idées vagues et confuses d'intervention de l'électricité dans les phénomènes de la vie. C'est que toute idée nouvelle lancée dans le monde accomplit fatalement sa route. Compromise par les exagérations de ses partisans, elle semble disparaître momentanément; mais elle agite sourdement les esprits, elle les préoccupe à leur insu, jusqu'à ce qu'une expérimentation exacte et rigoureuse lui ait assigné sa valeur réelle et sa véritable place dans la science.

Telle était la disposition des esprits, lorsque Galvani publia, en 1791, son grand ouvrage *de Viribus electricitatis in motu musculari commentarius*.

La question de l'existence de l'électricité animale s'y trouvait présentée sous un nouveau jour: du champ de l'hypothèse elle passait sur le terrain de l'observation directe et rigoureuse qu'elle ne devait plus quitter. Les publications de Galvani sont le véritable point de départ des recherches positives sur l'électricité animale; les travaux accomplis depuis plus d'un demi-siècle, en enrichissant la science de faits nouveaux et importants, ont pleinement confirmé ses principales découvertes.

Pénétrée d'un sentiment de juste admiration pour la mémoire d' [illegible] and homme, l'Académie de Bologne a réuni tou [illegible] rits et les a livrés à la publicité en

les faisant précéder d'un remarquable Rapport de M. le professeur Gherardi. Là se trouvent les véritables titres de Galvani à la reconnaissance de la postérité; il faut remonter à ces documents authentiques pour se faire une juste idée de l'importance des travaux qui ont été sinon l'unique, du moins la principale préoccupation de sa vie.

Professeur d'anatomie à l'Université de Bologne, Galvani s'était fait connaître de bonne heure par des publications assez importantes pour lui assigner une place distinguée parmi les anatomistes de cette époque. Pour ne pas sortir de notre cadre, nous devons nous contenter de mentionner ici quelques points particuliers et peu connus de ses premières recherches.

Les archives de l'Académie de Bologne prouvent que Galvani communiqua à cette compagnie :

En 1772, une dissertation sur l'irritabilité hallérienne;

En 1773, un Mémoire sur le mouvement musculaire des grenouilles;

En 1774, un travail relatif à l'influence de l'opium sur le système nerveux des grenouilles.

Ces Mémoires n'ont pas été retrouvés, nous ne les connaissons que par la date de leur présentation à l'Académie de Bologne et quelques fragments épars. C'est assez pour nous donner une idée de leur importance et nous faire vivement regretter leur perte. On peut en juger par les deux seules indications que nous possédions au sujet de la dernière de ces dissertations.

« Lorsque, dit Galvani, on introduit de l'opium dans l'estomac ou dans la cavité abdominale des grenouilles, le moindre attouchement d'une partie quelconque de leur corps suffit pour déterminer des contractions dans tous les membres de ces animaux, et même par les faire tomber dans un état tétanique universel. »

Voici maintenant comment Aldini parle des recherches de son oncle sur l'influence de l'opium :

« Les contractions musculaires conservent toute leur intensité, lors même que les grenouilles ont été décapitées avant l'administration de l'opium. »

Ainsi, dès 1774, Galvani avait déjà découvert et signalé cette action des narcotiques sur l'excitabilité des animaux dont les physiologistes modernes ont su tirer un si grand parti pour étudier les phénomènes de l'action reflexe de la moelle épinière.

Enfin, les manuscrits de Galvani nous le montrent, en 1778, occupé à étudier, sur des grenouilles, l'influence exercée sur les contractions du cœur par les irritations mécaniques et chimiques de l'estomac, des intestins, du péricarde, du cœur lui-même, de la moelle épinière et des nerfs.

Pour bien comprendre la direction d'études de Galvani, et nous préparer à apprécier ses travaux d'une manière impartiale, il est nécessaire de dire un mot de son enseignement. Dans ses leçons, comme dans ses recherches, il ne séparait pas l'anatomie de la physiologie; il aimait à faire rentrer ces deux sciences dans le cadre de ses entretiens avec ses auditeurs, cherchant ainsi à les éclairer l'une par l'autre. Or Galvani avait subi cette espèce d'entraînement qui poussait les esprits de son temps vers l'étude de l'électricité animale. Les fragments de ses leçons retrouvés dans ses manuscrits en font foi; longtemps avant de posséder aucun fait probant, il avait admis et professé l'identité du fluide nerveux et de l'électricité. Voici ce qu'il dit lui-même à ce sujet dans son commentaire :

« Guidé par le raisonnement et l'observation, j'ai le premier professé publiquement, dans mon amphithéâtre d'anatomie, cette opinion depuis longtemps indiquée par des hommes célèbres. »

Si l'on ajoute à cela que Galvani s'occupait activement de chimie or[illegible], que journellement il faisait des expériences sur [illegible] et cherchait à déterminer l'action

de cet agent sur les divers liquides de l'économie, il est facile de comprendre comment cet anatomiste distingué, préoccupé depuis longtemps de la physiologie des muscles et du système nerveux, séduit par les idées régnantes au sujet de l'intervention de l'électricité dans les phénomènes de la vie, était merveilleusement préparé aux découvertes vers lesquelles il s'avançait à grands pas, conduit par ses recherches habituelles sur les grenouilles.

Le 6 novembre 1780, Galvani observa le premier fait d'influence de l'électricité statique sur les contractions musculaires des animaux. On a dit, on a souvent répété que le hasard seul lui avait fourni cette première observation. A ce sujet, les biographes ont accrédité une anecdote controversée, et pour lui donner une espèce de vraisemblance, ils n'ont pas craint de pénétrer dans les détails les plus intimes de sa vie privée. Galvani s'est chargé de répondre lui-même, par avance, à ses détracteurs, dans le passage suivant de ses manuscrits :

« Étant occupé, dit-il, à étudier l'influence de l'électricité sur les nerfs des animaux, il me fut donné d'observer un phénomène extraordinaire et inconnu jusque-là. »

Une grenouille préparée (*alla solita maniera*) se trouvait placée sur la table de la machine électrique, loin de ses conducteurs et sans communication directe avec eux. Un de ses élèves toucha légèrement, avec la lame d'un scalpel, les nerfs de cette grenouille au moment où l'étincelle jaillissait de la machine électrique ; les muscles se contractèrent. Galvani, averti, répéta immédiatement l'expérience, et s'engagea, de ce jour, dans cette série d'études auxquelles il consacra le reste de sa vie.

La détermination des conditions expérimentales de l'influence exercée à distance par l'électricité statique sur les contractions musculaires des animaux à sang froid et à sang chaud, soit peu de temps après leur mort, soit pendant leur vie, fut pour lui l'occasion d'un travail fort étendu. Il dé-

montra que, dans cette circonstance, le corps de l'animal est traversé par un courant électrique. Il étudia aussi l'influence de l'électricité atmosphérique, et fit voir que la grenouille préparée est le plus sensible et le plus délicat de tous les électroscopes. Poussé par l'amour de la science, il fit preuve, dans ces recherches, d'une grande audace et d'un grand courage. Il connaissait tous les effets du coup de foudre et la théorie du paratonnerre, et cependant il n'hésita pas à présenter son doigt à une tige métallique isolée pour en faire jaillir des étincelles par des temps très-orageux. En lisant le passage de ses manuscrits où Galvani raconte naïvement ces essais périlleux, on se rappelle involontairement la fin tragique de l'infortuné Richmann, et on ne peut s'empêcher d'admirer cet observateur modeste et consciencieux, qui seul, loin des regards du monde, consentait à exposer ainsi volontairement sa vie, dans l'unique but d'enrichir la science de quelques résultats nouveaux.

Ces premières recherches sont très-remarquables par la précision et l'habileté expérimentales ; mais en réalité elles ne constituent qu'une étude minutieuse et fort exacte des *effets du choc en retour*. On s'est étonné de voir Galvani consacrer six années entières d'un travail assidu à l'exploration d'un phénomène aussi simple et déjà signalé de son temps, et, faute de vouloir entrer dans sa pensée, les auteurs les plus recommandables n'ont pas reculé devant l'idée de l'accuser d'avoir ignoré les notions les plus élémentaires de l'électricité statique. Rien ne justifie un semblable reproche : Galvani connaissait le phénomène du choc en retour, il en parle dans ses ouvrages ; il a fait sur l'électricité dans le vide, et sur la bouteille de Leyde soumise à l'influence de la machine électrique, des expériences nombreuses qui prouvent des connaissances fort étendues sur ces matières. Sans doute, son langage se re[illegible] trop des mauvaises théories de

l'abbé Nollet ; mais ne serait-il pas injuste de reprocher à un anatomiste d'avoir employé les locutions adoptées par beaucoup de physiciens de cette époque? S'il a étudié avec tant de soin l'influence à distance de l'électricité statique sur les contractions musculaires, c'est qu'il était avant tout physiologiste, et que, dans ce phénomène, il cherchait autre chose qu'un *simple choc en retour*. Préoccupé de l'idée de l'identité du fluide nerveux et de l'électricité, Galvani considéra la contraction musculaire produite dans cette circonstance comme le premier anneau d'une chaîne qui devait le conduire à la vérification de sa théorie de prédilection. Il espérait arriver ainsi à la détermination des lois et de la nature de cet influx nerveux qu'il avait déjà tant étudié à l'aide des narcotiques, et des irritations mécaniques et chimiques. Ses manuscrits ont conservé les traces du travail qui se passait dans son esprit.

En décembre 1780, il commence à mettre ses expériences en ordre dans une dissertation intitulée : *De la nature de la force nerveuse, de son action sur les muscles*. L'électricité n'y est considérée que comme *un agent propre à exciter la force nervéo-musculaire*.

Un peu plus tard, en décembre 1781, il abandonne ce premier travail, et en écrit un second sous ce titre : *De l'action de l'atmosphère électrique*. « L'atmosphère électrique, dit-il, heurtée, mise en vibration par l'étincelle, va frapper le nerf, mettre en mouvement *un agent très-mobile, préexistant dans le nerf, et exciter la force nervéo-musculaire*. » Galvani ne cherche donc pas à savoir pourquoi, sous l'influence de l'étincelle, l'électricité circule dans l'animal; mais de quelle manière cette électricité met en mouvement le fluide nerveux et détermine la contraction musculaire. Cependant l'électricité n'est encore pour lui qu'*un excitant*.

Cela ne lui suffit pas; en janvier 1782, il rédige une

troisième dissertation avec ce titre significatif : *De la force nerveuse et de ses rapports avec l'électricité.*

Ces hésitations continuelles proviennent évidemment d'un esprit fortement préoccupé. Le choc en retour n'est pour lui qu'une arme à l'aide de laquelle il espère résoudre le grand problème de la nature du fluide nerveux. Et cependant, observateur consciencieux, il aperçoit bien dans le lointain la possibilité de vérifier son hypothèse; mais les preuves dont il dispose ne le satisfont pas complétement. Il relègue dans ses manuscrits ces trois dissertations successives qui reflètent si bien les diverses transformations de son idée mère, il renonce à toute publication immédiate, et se contente de faire part à ses élèves de ses recherches et de ses espérances. Et le voilà qui se remet à l'œuvre avec une infatigable persévérance; il tourne et retourne dans tous les sens ce phénomème du choc en retour, qu'il s'obstine à considérer comme le germe de nouvelles et plus importantes découvertes. Il a bien démontré que la grenouille est le meilleur des électroscopes, mais tous ces mouvements pouvaient n'être que les effets de l'action d'*une électricité extrinsèque;* il croit que l'animal en possède *une propre, intrinsèque,* il se voue tout entier à sa recherche. Tant d'efforts ne devaient pas rester stériles!

Le 20 septembre 1786, sur la terrasse du palais Zambeccari, Galvani, dans le but d'étudier l'influence des variations de l'électricité atmosphérique par un temps serein, disséqua une grenouille; et, après lui avoir passé un crochet de fer à travers la moelle épinière, il la déposa sur la balustrade de fer qui bordait la terrasse. De temps en temps, il venait voir ce qui se passait; les contractions musculaires étaient nulles ou insignifiantes. Fatigué de la longueur et de l'inutilité de ses observations, il saisit le crochet implanté dans la moelle épinière, l'appliqua contre la balustr[illegible]sa fortement dessus, comme pour

au passage d'un courant électrique à travers l'arc excitateur, il essaya successivement les diverses substances solides et liquides, il employa même des parties animales à l'état frais. Il prouva ainsi que tout corps conducteur de l'électricité pouvait servir à faire un arc efficace; il indiqua les métaux comme étant, à des degrés divers, les substances les plus actives, et on ne voit pas sans étonnement qu'il les rangea dans un ordre qui leur a été conservé par les physiciens qui ont le mieux étudié la conductibilité. Il fit voir qu'avec un arc composé en totalité ou en partie de corps non conducteurs, la contraction musculaire manquait, qu'il suffisait même, pour l'empêcher, de placer sur les nerfs ou sur les muscles un enduit isolant, capable de ne pas se laisser traverser par l'humidité des parties animales sous-jacentes.

Ces expériences laissaient place à une objection capitale : Le mouvement musculaire n'était-il pas dû à l'irritation mécanique, suite du contact de l'arc conducteur et des nerfs? Galvani imagina alors une disposition expérimentale très-ingénieuse, et généralement adoptée par les observateurs modernes. Les jambes de la grenouille préparée étaient placées dans une capsule de verre pleine d'eau, tandis que les nerfs plongeaient dans l'eau d'une seconde capsule isolante; puis, au moyen d'un arc métallique, il établissait la communication entre les deux surfaces liquides, sans toucher ni les nerfs ni les muscles : l'irritation mécanique était impossible, et cependant les muscles se contractaient toujours au moment où il complétait le circuit.

Les manuscrits de Galvani prouvent que, dans ses premières expériences, il se servit d'arcs d'un seul métal; cependant il ne tarda pas à s'apercevoir que ces arcs homogènes étaient moins actifs que ceux composés de deux ou plusieurs métaux. L'influence de l'hétérogénéité lui était parfai [illegible] nue ; il dit, dans son Commentaire,

que cette circonstance suffit pour rendre les contractions musculaires plus énerg'ques et surtout plus constantes.

Mais, dit-il, tout courant a pour but le rétablissement de l'équilibre électrique préalablement rompu. Il fallait donc que les deux électricités fussent séparées en un point quelconque du circuit. Dans cet appareil d'un nouveau genre, composé d'un arc homogène ou hétérogène, des nerfs et des muscles d'un animal, où était la source, où était le conducteur de l'électricité? L'animal jouait-il réellement le rôle actif dans ce phénomène? L'arc n'était-il que l'analogue de l'excitateur de la bouteille de Leyde? Certes, l'entraînement était facile; cependant, malgré tout son désir de reconnaître l'existence de l'électricité animale, Galvani s'arrête un instant : il n'ose pas se prononcer. Les premières feuilles de ses manuscrits ont pour titre : *Expériences sur l'électricité des métaux.*

A cette époque, les métaux n'étaient connus que comme d'excellents conducteurs; aucune observation, aucune assertion n'existait dans la science, qui pût faire soupçonner que le contact de deux métaux fût capable de rompre l'équilibre électrique. La difficulté de concevoir comment les deux électricités, quelque faible que fût leur tension, pourraient, sans se combiner immédiatement, se trouver en présence à la surface de deux métaux en contact, ou même d'un seul métal, leva les premiers scrupules de Galvani. Il ne restait plus qu'à déterminer, dans l'animal lui-même, le lieu précis du dégagement de l'électricité; il se mit à la recherche des conditions d'une *bouteille de Leyde animale.*

Il essaya de résoudre le problème par la voie expérimentale, et cette fois l'expérience resta à peu près complétement muette entre ses mains. Qui oserait lui en faire un reproche? Aujourd'hui même, malgré les perfectionnements de la science, en raison de la délicatesse des phénomènes et du peu d'intensité de la source électrique, une pareille entreprise présenterait de très-grandes difficultés

d'exécution. A cette époque, l'électricité statique était seule connue; il n'avait à sa disposition que des électroscopes, et chacun sait combien peu ces instruments fournissent de secours quand il s'agit de l'électricité dynamique. Et cependant, dans ce fait de la *contraction propre*, Galvani venait de découvrir l'électricité dynamique, inconnue avant lui; il avait à l'étudier dans sa source à la fois la plus faible et la plus inconstante. Rebuté par ses efforts inutiles, il abandonna la vie expérimentale, se livra aux inspirations de son génie, et traduisit ainsi définitivement sa pensée :

1°. Le muscle est une bouteille de Leyde;

2°. Le nerf joue le rôle d'un simple conducteur;

3°. L'électricicité positive circule de l'intérieur du muscle au nerf, et du nerf au muscle à travers l'arc excitateur.

Depuis cinquante ans, le *courant propre* de la grenouille a été étudié par les physiciens les plus célèbres, et ces lois énoncées par Galvani ont reçu la confirmation la plus éclatante.

Mais il sentait tout ce qu'il y avait d'extraordinaire et d'audacieux dans cette assimilation d'un muscle à une bouteille de Leyde. Il s'arrête longtemps sur cette proposition, il y revient, avec une sorte de complaisance, dans plusieurs passages de ses ouvrages ; il ne veut pas qu'on puisse la considérer comme une hypothèse dénuée de fondement. Il rappelle le phénomène bien connu de la distribution de l'électricité à la surface de la tourmaline, il fait remarquer que ce minéral est composé de deux substances, l'une fortement colorée et transparente, l'autre opaque, plus pâle et disposée en stries. Il fait dépendre sa polarité électrique de cette texture particulière, et dès lors il ne trouve plus de difficulté à admettre qu'un muscle puisse, lui aussi, contenir les deux électricités séparées. Assemblage de nerfs, de faisceaux cellulaires, de fibres propres et de vaisseaux sangu [illegible] ...és dans toutes les directions, le muscle lui [illegible] ...eux disposé que la tourmaline

pour accumuler l'électricité positive à l'intérieur, et la négative à l'extérieur. En l'absence d'expériences directes, il était difficile de se montrer plus ingénieux dans ses rapprochements et plus pressant dans l'argumentation.

« D'ailleurs, ajoute-t-il, de quelque manière que cela se passe, il y a une telle identité apparente de causes entre la décharge de la bouteille de Leyde et nos contractions musculaires, que je ne puis détourner mon esprit de cette hypothèse et de cette comparaison, ni m'empêcher d'assigner une même cause à ces deux ordres de phénomènes. »

Malgré tous ses efforts, Galvani n'avait pu parvenir à isoler l'électricité de la grenouille, à la recueillir sur un électroscope. Il chercha s'il ne serait pas possible de l'accumuler en plus grande quantité; et, fidèle à son idée de bouteille de Leyde animale, il imagina de placer des armatures métalliques soit sur les nerfs, soit sur les muscles, soit sur ces deux organes à la fois. Par ce moyen, il devint maître de renouveler les contractions à volonté; l'intensité du courant fut telle, qu'il put lui faire traverser une chaîne de trois personnes. Et, comme si rien de ce qui se rapporte au phénomène de la contraction propre ne devait lui échapper, il conseilla de prendre des armatures hétérogènes pour obtenir le maximum d'effet; il indiqua les métaux les plus convenables pour faire de bonnes armatures; il signala même une circonstance très-bien étudiée depuis par M. Lehot, l'influence de l'ordre suivant lequel sont disposées les armatures des nerfs et des muscles.

Il détermina la contraction en établissant une communication directe entre deux points d'un même nerf, et aussi en appliquant les extrémités de l'arc sur deux points différents de la surface musculaire. Il donna de ces phénomènes une explication très-satisfaisante et très-logiquement déduite de sa théorie de la bouteille de Leyde animale. Il prouva que la contraction ne se montrait pas seulement au moment où le cercle était fermé, mais que la rupture

du circuit suffisait pour la déterminer. Dans la célèbre lutte qu'il soutint contre Volta, il revint plusieurs fois sur cette contraction à la rupture que, le premier, il avait signalée, et essaya de s'en rendre compte au moyen de cette hypothèse d'*un reflux d'électricité,* que les modernes n'ont fait que rajeunir en croyant l'inventer, et qui longtemps a été regardée comme une explication satisfaisante.

Il s'adressa aussi à des animaux vivants; il disséqua et isola les nerfs lombaires d'une grenouille, les mit en communication avec les muscles de la cuisse au moyen d'un arc métallique : les phénomènes furent les mêmes que sur des animaux morts. Il fit seulement observer, avec raison, que les contractions étaient beaucoup plus prononcées chez les animaux vivants, quand les nerfs étaient préalablement séparés de la moelle épinière.

Galvani avait vu les contractions se produire au moment où il fermait ou rompait le circuit, il avait vu l'animal rester en repos tant que le cercle était complet; cependant il pensait avec raison que, dans ce dernier cas, l'électricité continuait à circuler des nerfs aux muscles à travers l'arc excitateur. En fixant son attention sur ce phénomène, il remarqua que, la communication étant établie entre les nerfs et les muscles, il suffisait du moindre mouvement imprimé à l'arc ou à l'animal, du moindre changement dans l'étendue ou la position des contacts, pour faire reparaître les contractions. Il fit très-ingénieusement observer que toutes ces circonstances devaient influer sur la quantité d'électricité en mouvement, et s'éleva ainsi au plus haut degré de généralisation qu'il nous ait été donné d'atteindre, en assimilant les phénomènes dus à une simple variation d'intensité à ceux du commencement ou de la fin de la circulation électrique.

Enfin, Galvani indiqua sommairement les principales propriétés de [illegible]ité animale; il est facile de reconnaître dans [illegible] caractères les plus saillants de

l'électricité dynamique, dont le courant propre de la grenouille n'est qu'un cas particulier. Cette électricité, dit-il, n'est produite ni par la chaleur, ni par le frottement, ni par aucune action connue; elle se développe dans l'intérieur de l'animal d'une manière continue, le contact de l'arc ne sert qu'à la mettre en évidence. C'est le même agent que l'on rencontre chez les poissons électriques, et si ces derniers animaux donnent la commotion par la décharge de leurs organes, tandis que les grenouilles ne peuvent le faire, cette circonstance accuse plutôt une différence de quantité qu'une différence de nature.

Ces admirables résultats, inconnus avant lui, dont les recherches modernes ont démontré l'exactitude de la manière la plus complète, avaient coûté à Galvani onze années d'un travail assidu et persévérant. Pendant ce long espace de temps, il avait mûri son œuvre, cherché, par tous les moyens possibles, à se garantir de l'erreur, et varié ses expériences à l'infini pour ne laisser aucun doute dans les esprits. Désormais, il lui était permis de considérer son travail comme achevé; alors seulement il se décida à prendre la plume et à livrer ses recherches à la publicité.

Exemple rare, et bien digne de fixer notre attention. Dans les sciences, nous ne saurions trop nous mettre en garde contre les dangers de la précipitation; c'est la source la plus féconde de nos erreurs. L'homme pressé de finir se contente facilement; peu rigoureux dans le choix des preuves, il s'expose sans cesse à faire fausse route, et, dans tous les cas, ne produit qu'un travail incomplet. Presque jamais une observation isolée ne nous laisse entrevoir du premier coup sa véritable signification. Il faut avoir revu bien souvent le même fait dans les circonstances les plus variées, pour découvrir ses lois de production et de manifestation; il faut l'avoir longuement et patiemment comparé avec les faits voisins pour déterminer avec certitude sa place dans la science. Les œuvres qui restent et fondent

la réputation des hommes ne s'accomplissent pas en un jour.

L'apparition de l'ouvrage de Galvani produisit une grande sensation. Les physiciens et les physiologistes, curieux de répéter ses expériences, se jetèrent avec empressement dans la voie nouvelle ouverte devant eux d'une manière si inattendue; en très-peu de temps, et de toutes parts, on vit surgir des travaux nombreux et importants, parmi lesquels nous devons surtout distinguer ceux du célèbre professeur de physique de Pavie. Volta commença par reconnaître l'existence de l'électricité animale, et parla, avec les plus grands éloges, des idées de Galvani, qu'il avait presque complétement adoptées. Mais bientôt il quitta cette voie, se posa en adversaire du professeur de Bologne, et essaya, dans une série de Mémoires, de renverser l'édifice qu'il avait si laborieusement élevé.

Pour Galvani, l'arc ne jouait que le rôle de conducteur, la source des deux électricités était le muscle, et le courant établi du muscle au nerf et du nerf au muscle à travers l'arc était la cause réelle, immédiate et directe, de la contraction musculaire. Volta retourna le phénomène: pour lui, l'animal était un simple conducteur, l'électricité prenait naissance au contact des parties hétérogènes, et la contraction musculaire résultait de l'irritation des nerfs causée par le passage du courant.

A cette occasion, Galvani publia en 1792 une Lettre à Carminati; en 1794, un Mémoire anonyme d'une très-grande importance sur *l'usage et l'activité de l'arc conducteur dans les contractions musculaires;* et enfin, en 1797, cinq Mémoires très-remarquables adressés à Lazare Spallanzani. Pendant six années, l'académicien de Bologne défendit l'existence de l'électricité animale contre les objections formidables du professeur de Pavie, sans oublier un seul instant [illegible] ds qu'il devait à un tel adversaire. Cette lutte [illegible] une des plus fécondes que nous

puissions rencontrer dans l'histoire de la science. Si le premier parvint à sauver la partie expérimentale de son œuvre, l'autre en sortit couvert d'une gloire immortelle; il découvrit le plus bel instrument de la physique moderne, la pile qui porte son nom.

Volta avait placé la source de l'électricité dans le contact des subtances hétérogènes; le but principal de Galvani, dans ses diverses opérations, fut de prouver que cette hétérogénéité n'était pas une condition nécessaire de la production de la contraction musculaire. Son esprit inventif lui fournit de nouvelles et inépuisables ressources pour défendre sa découverte. Jamais ce grand observateur ne se montra si fort que dans cette controverse; les preuves expérimentales qu'il opposa à Volta sont encore aujourd'hui les meilleures que nous puissions invoquer en faveur de l'existence de l'électricité animale.

Il fait d'abord observer que si l'hétérogénéité de l'arc favorise la production des contractions musculaires, cette condition est loin d'être indispensable, puisqu'on les obtient aussi en se servant d'un arc composé d'un seul métal purifié avec le plus grand soin. Il ne peut reconnaître, dans un morceau d'or bien préparé, une hétérogénéité métallique suffisante pour mettre l'électricité en mouvement; puis il fait voir qu'on peut se passer complétement de métaux. Il place la grenouille de manière que ses pattes et ses nerfs plongent séparément dans deux capsules isolantes, pleines d'eau; il complète le circuit avec des morceaux de charbon, une carte à jouer mouillée, un morceau de peau ou de substance musculaire fraîche, avec un conducteur quelconque non métallique, et toujours la contraction musculaire se montre au moment où le circuit est fermé. Il fait voir ensuite que l'eau seule suffit pour établir une communication efficace entre les nerfs et les muscles. Évidemment on pouvait se passer de l'hétérogénéité métallique.

Mais, objectait Volta, au point de contact de l'animal

et de l'arc, quel qu'il soit, il y a hétérogénéité, et cette circonstance suffit pour produire l'électricité. Cette difficulté n'arrêta pas Galvani ; il imagina, pour y répondre, ses expériences les plus belles et les plus concluantes.

Il prépara une cuisse de grenouille, isola le nerf, le sépara de la moelle épinière, et, avec des précautions infinies pour éviter toute irritation mécanique, il ramena la partie libre du nerf sur les muscles de la cuisse. Il n'y avait là ni métal ni arc étranger quelconque ; c'était bien le nerf qui seul établissait la communication entre la partie interne et la surface externe du muscle, et cependant la contraction se montra au moment où le circuit fut fermé.

On m'objectera peut-être, dit-il, que l'hétérogénéité existe encore au point de contact du nerf et du muscle ; mais alors je demanderai si c'est là parler sérieusement, si ce n'est pas enfin exprimer en termes un peu différents cette vérité proclamée par moi dès l'origine, que la condition nécessaire, indispensable, de la production d'électricité, consiste dans la texture particulière des parties animales. Cette ombre de difficulté l'offusquait ; il voulait montrer l'action de l'électricité animale dans une circonstance telle, que toute objection devînt impossible.

A cet effet, sur un plan isolant il plaça une cuisse de grenouille munie de son nerf recourbé en demi-cercle. Dans le voisinage, et sans communication avec la première, il disposa une seconde cuisse et laissa tomber le nerf de cette seconde cuisse préparée sur le nerf recourbé de la première. De cette manière, aux deux points de contact, il n'y avait que de la substance nerveuse ; tout était donc homogène, et cependant au moment où les deux circuits furent ainsi fermés, les deux cuisses se contractèrent énergiquement.

Galvani s e victorieux de cette lutte ; il eut la gloire de n toute contestation possible ce

mouvement d'électricité animale, dirigé de l'extrémité de la patte au nerf lombaire, si bien étudié de nos jours sous le nom de *courant propre* de la grenouille.

Là ne s'arrêtèrent pas ses découvertes; il fit aussi des expériences sur les animaux à sang chaud, sur des veaux, des moutons, des poulets, même sur une cuisse d'homme récemment coupée. Il garnit d'armatures métalliques les nerfs isolés et les muscles dénudés, établit la communication avec un arc métallique, et obtint des contractions. Plus tard, il fit disparaître les armatures qui pourraient laisser des doutes sur l'origine de l'électricité. Il disposa les membres de manière à faire plonger séparément l'extrémité inférieure et le nerf dans deux capsules isolantes, pleines d'eau; il compléta le circuit avec un arc d'or ou d'argent, sans toucher aux parties animales, et toujours la contraction musculaire fut produite. Galvani avait donc démontré que le courant d'électricité animale dirigé de l'extrémité inférieure des membres vers les nerfs n'était pas *propre* à la grenouille, mais se retrouvait dans tous les animaux. Cette vérité, longtemps méconnue, a été mise dans tout son jour par les belles expériences de M. Matteucci. L'habile physicien de Pise a généralisé encore cette proposition en prouvant que tout muscle terminé par un tendon long et étroit est traversé par un courant dirigé du tendon au nerf dans l'intérieur du muscle.

Ainsi préoccupé de l'étude de l'électricité animale, Galvani ne pouvait manquer de fixer son attention sur les torpilles, si communes dans la mer Adriatique. Il a en effet publié sur ces animaux un Mémoire plein d'observations excellentes, mais qui n'ont pas beaucoup ajouté aux découvertes antérieures de Walsh et de Spallanzani. Nous nous contenterons de mentionner ici un fait éminemment propre à faire connaître toute l'habileté expérimentale de Galvani. Le premier, il a eu l'idée de profiter

de l'excitabilité si remarquable de la grenouille préparée, et de l'employer comme électroscope pour découvrir les derniers vestiges de l'électricité de la torpille.

« Lorsque, dit-il, cette électricité est trop faible pour donner la moindre sensation de secousse, cet électromètre (la grenouille préparée) continue à en accuser la présence par ses contractions, et cela arrive surtout quand la torpille est à peine vivante et même morte depuis quelques instants. »

Dans les derniers moments d'une existence si glorieusement remplie, Galvani, chargé d'années et d'infirmités, revient sur cette influence de l'hétérogénéité, dont le premier il avait reconnu et signalé l'importance, mais qu'il avait si victorieusement combattue comme condition essentielle de la contraction musculaire. Il lui en coûte beaucoup de se trouver en désaccord complet avec un homme aussi éminent que Volta ; il se demande si, en même temps que l'électricité animale circule à travers l'arc métallique, l'hétérogénéité des armatures ne pourrait pas, elle aussi, fournir une certaine quantité d'électricité qui, s'ajoutant à celle de l'animal, en augmenterait l'effet en irritant les nerfs. Cette pensée lui sourit comme un moyen de tout concilier.

« J'ai, dit-il, étudié ce sujet avec toute l'attention dont je suis capable, j'ai entrepris de nouvelles expériences, je me suis livré à de nouvelles méditations, désireux de trouver cette hypothèse de Volta aussi vraie qu'elle le paraît au premier abord. Mais elle est si peu en harmonie avec toutes nos connaissances et tous les résultats de l'expérience, que je n'ai pu me décider à l'adopter, quelque vraisemblable qu'elle paraisse. »

Ce n'est donc qu'à son corps défendant qu'il repoussa la théorie de Volta. Et ceci ne doit pas nous étonner. Volta n'avait encore publié que des conjectures à ce sujet, il n'avait pas découvert les faits sur lesquels il fonda

plus tard sa théorie de la force électromotrice. La célèbre expérience dans laquelle il recueillit sur un condensateur l'électricité fournie par deux morceaux de zinc et de cuivre accouplés, est postérieure aux derniers travaux de Galvani.

Ces deux grands hommes avaient étudié le même phénomène; ils avaient obtenu les mêmes résultats. Tentés l'un et l'autre d'admettre à la fois l'électricité animale et l'électricité du contact, ils avaient un instant entrevu la vérité tout entière; mais chacun d'eux, avec ses préoccupations et son éducation différentes, devait être frappé d'une manière plus spéciale par les conditions qui se trouvaient plus en harmonie avec ses études habituelles. Plus physiologiste que physicien, Galvani s'attacha surtout à la partie physiologique et négligea la partie physique du phénomène. Pour lui, l'animal était la chose importante, l'arc ne jouait qu'un rôle accessoire; il se laissa entraîner dans cette direction et enrichit la physiologie de l'histoire de l'électricité animale. Pour Volta, physicien avant tout, l'animal ne devait être et ne fut, en effet, qu'un électroscope; les conditions physiques du problème le préoccupèrent exclusivement, et lui firent oublier les conditions physiologiques. L'hétérogénéité fixa toute son attention; il eut tort de méconnaître l'existence de l'électricité animale, mais il dota le monde de la pile électrique. Poussés dans des voies différentes, ils arrivèrent tous deux à de grandes découvertes. Nous n'avons pas besoin de les sacrifier l'un à l'autre, la science est assez vaste pour abriter toutes les gloires. Si, dans la physiologie moderne, l'électricité animale doit occuper une grande place, si Galvani, en signalant le premier fait d'électricité dynamique, a ouvert la route à Volta, celui-ci s'est élevé si haut, que son génie ne redoute aucune comparaison.

Il est facile de comprendre maintenant toute la portée des travaux de Galvani. Le premier, il avait découvert un fait général, un phénomène commun à tous les animaux;

appuyé sur l'expérimentation la plus rigoureuse et la plus délicate; il avait tracé d'une main ferme les lois de l'électricité animale. De sa découverte, il voulut faire sortir une physiologie et une pathologie complètes du système nerveux. Pour lui, l'électricité animale n'était pas un *simple excitant*, c'était le *principe actif* des nerfs. Sa théorie n'est qu'une déduction logique de cette pensée fondamentale.

Intimement mêlées, dans l'exposition, à la partie vraiment positive de son œuvre, ses idées théoriques furent généralement repoussées par ses successeurs. Peu à peu on s'habitua à confondre dans une même proscription l'expérimentateur et le théoricien; on ne voulut pas accomplir le travail, facile d'ailleurs, de séparer le bon grain de l'ivraie, et Galvani ne fut plus connu que comme un rêveur ingénieux, disons mieux, il fut complétement méconnu. Loin de nous la pensée de défendre ici l'identité du fluide nerveux et de l'électricité. Avant d'adopter une semblable assimilation, il serait nécessaire d'expliquer comment une simple ligature, incapable d'opposer le moindre obstacle au passage d'un courant électrique, suffit pour arrêter tous les effets de l'innervation. Galvani connaissait cette difficulté capitale, il fit des efforts considérables, mais impuissants, pour la surmonter; préoccupé par ses idées préconçues, il passa outre et persista dans son erreur. Nous devons être plus réservé que lui, nous n'aurions pas les mêmes excuses pour nous faire absoudre.

Cependant un grand mouvement s'opère tous les jours dans les sciences physiques. Œrsted et Ampère ont fait rentrer le magnétisme dans l'histoire de l'électricité; Melloni a démontré que les lois de la réflexion, de la réfraction et de la polarisation sont communes à la lumière et à la chaleur rayonnante; Faraday a signalé l'influence des aimants sur la marche des rayons lumineux. Le temps n'est peut-être pas éloigné où le calorique, l'électricité, la lumière ne [illegible]s pour nous que trois manières d'être

d'un seul agent universel tenant sous sa dépendance tous les phénomènes physiques. Au milieu de cette tendance incontestable de la science vers l'unité, le fluide nerveux restera-t-il à part? Pourquoi résisterait-il toujours à ce mouvement de fusion et d'assimilation de tous les agents de la nature?

Que trouvons-nous, en effet, dans les poissons électriques? Un organe d'une texture propre, mais identique par sa composition avec tous les autres organes de l'économie. Cet organe reçoit un nombre considérable de troncs nerveux : il n'y a cependant là aucune fonction évidente, ni contraction musculaire ni sécrétion particulière; mais il y a une très-forte production d'électricité. Voilà donc un courant électrique capable de causer la commotion à distance, de fournir l'étincelle, de décomposer les sels, d'aimanter une aiguille, en un mot de donner naissance à tous les effets physiques, chimiques et physiologiques de la pile. Et que trouvons-nous pour nous rendre compte de sa production? Rien autre chose qu'une puissante action nerveuse.

Retournons le problème, prenons une pile électrique, attaquons avec elle le système nerveux; des faits importants vont nous apparaître. Le courant électrique est l'excitant le plus énergique, le plus général du système nerveux, le mieux approprié à ses fonctions si variées. Avec lui, nous pouvons produire à volonté tous les phénomènes de sensibilité générale et de sensibilité spéciale; nous pouvons aussi isoler et étudier à part la force motrice des nerfs musculaires. Avec l'électricité, en peu de temps et sans lésion matérielle appréciable, nous pouvons épuiser toute l'action nerveuse, et, par un simple renversement de direction, il nous est donné de faire reparaître, de reproduire, pour ainsi dire, cette force nerveuse tout à l'heure absente. Et lorsque l'excitabilité est éteinte jusque dans les

derniers filets nerveux, le courant électrique conserve la puissance de mettre en jeu directement et sans intermédiaire la propriété contractile de la fibre musculaire. Comme l'influx nerveux, l'électricité se propage instantanément d'un point à un autre, et si elle ne peut le suppléer, le remplacer dans les phénomènes de la vie, elle a du moins la propriété singulière de réveiller partout son action propre.

En face de si pressantes analogies, est-il possible d'affirmer qu'entre le fluide nerveux et le fluide électrique, il existe une différence non pas seulement de modalité, mais de nature? Qui oserait prétendre que la science a dit son dernier mot sur ce grave sujet?

Cinquante ans de travaux ont été impuissants pour vider cette question d'identité des deux fluides soulevée par Galvani. Cessons donc de lui reprocher si amèrement de n'avoir pas surmonté une difficulté contre laquelle sont venus se briser tous les efforts de la physiologie et de la physique modernes; oublions ses erreurs théoriques, c'est un tribut payé aux idées de son temps. Il a découvert l'électricité animale, il nous en a révélé les lois : à ces signes certains sachons reconnaître et proclamer l'homme de génie.

## EXPÉRIENCES

### Sur la composition du lait dans certaines phases de la traite, et sur les avantages de la traite fractionnée pour la fabrication du beurre;

Par M. Jules REISET.

---

C'est un fait généralement reconnu que le lait offre des différences appréciables dans ses qualités, suivant qu'il est recueilli au commencement ou à la fin de la traite.

Parmentier et Deyeux paraissent en avoir fait la première remarque, et voici comment ils s'expriment dans leur livre, qui fournit de précieuses indications sur l'importance domestique du lait :

« D'après l'observation que nous avons faite relativement à la différence notable qui existe entre la première et la dernière portion du lait d'une même traite, on doit facilement concevoir combien est vicieux l'usage dans lequel on est, surtout dans les grandes communes, de destiner le lait d'une même femelle au service de plusieurs individus.

» Supposons, en effet, trois malades auxquels le médecin aura prescrit le lait d'ânesse, par exemple, à la dose de 8 onces le matin, quantité que cette femelle peut fournir à chaque traite. On conduit l'ânesse chez le premier malade, et l'on tire la mesure de lait dont il a besoin ; on va ensuite chez le second, et enfin chez le troisième, auxquels on donne, comme au premier, la dose de lait prescrite. Dans ce cas, il est aisé de voir que le premier malade aura le lait le plus séreux, tandis que le dernier n'a, pour ainsi dire, que de la crème. » (*Traité sur le lait*, page 206.)

Plus récemment, MM. Quévenne et Donné ont imaginé, chacun de son côté, des instruments destinés à déterminer plus ou moins rapidement les quantités de lait, et notamment la proportion de crème qu'il contient. Ce fait n'a pas échappé à leur attention.

Enfin, dans son Mémoire sur la compositiou chimique du lait d'ânesse (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXII, page 437), M. Peligot a le premier donné une analyse avec des nombres. Le lait d'une même traite, après un sevrage de neuf heures, a été recueilli en trois parties séparées. L'analyse de ces trois parties a donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Beurre .......... | 0,96 | 1,02 | 1,52 |
| Sucre de lait...... | 6,50 | 6,48 | 6,45 |
| Caséum.......... | 1,76 | 1,95 | 2,95 |
| Matières solides.... | 9,22 | 9,45 | 10,92 |
| Eau............. | 90,78 | 90,55 | 89,08 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

J'ai multiplié les analyses pour arriver à une connaissance plus complète d'un phénomène physiologique aussi singulier.

Les expériences ont porté sur le lait de deux vaches nourries à la prairie pendant la journée, et rentrées à l'étable pendant la nuit, sans y recevoir de nourriture

Dans la capsule même où devait s'opérer l'évaporation au bain-marie, on faisait tomber de la mamelle 20 grammes environ de lait à analyser. Le résidu était définitivement pesé, après une dessiccation complète à 100 degrés dans l'étuve.

| DATE de l'expérience. | HEURE de la traite. | TEMPS écoulé depuis la dernière traite. | LAIT recueilli au commencement de la traite. Résidu sec pour 100. | LAIT recueilli au milieu de la traite. Résidu sec pour 100. | LAIT recueilli à la fin de la traite. Résidu sec pour 100. | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1844.** | | | | | | |
| 20 septemb. | 12h matin. | 5h | 10,96 | 13,14 | 19,20 | Vache n° 1 : La blanche |
| 27 septemb. | 12 matin. | 5 | 12,13 | 13,72 | 20,00 | Vache n° 2 : La rouge. |

De l'ensemble des faits consignés dans ce tableau, il résulte que le lait recueilli à la fin de la traite est plus riche que celui recueilli au commencement. Il faut remarquer cependant que cette disposition n'est pas absolue, et que la différence ne s'observe que quand le lait a séjourné plus de quatre heures dans son réservoir naturel. Si l'on rapproche les traites de deux en deux heures, ou davantage, la composition du lait reste sensiblement constante durant toute l'émission. Toutefois, ces traites réitérées ne sont pas normales, et la vache ne s'y soumet qu'avec beaucoup de répugnance; il arrive même qu'elle y oppose une résistance qu'on ne peut pas vaincre.

Ces faits ne semblent-ils pas prouver que la matière grasse, qui est la cause de toutes ces différences, comme on le verra plus loin, se sépare dans les mamelles de la vache comme dans un vase inerte? Ce qui confirme cette opinion, c'est que la proportion de beurre qui s'accumule dans la dernière portion du lait est d'autant plus grande que le séjour est plus prolongé.

Quand on vient à analyser la portion du lait prise au milieu même de la traite, elle se rapproche généralement davantage, par sa composition, du lait reçu au commencement de cette même traite. Enfin, un dernier fait digne d'intérêt, n [illegible] facile de prévoir, s'observe avec

le lait des vaches, suivant qu'elles sont au milieu de l'herbage, en pleine pâture, ou bien rentrées la nuit à l'étable et privées d'aliments. Dans le premier cas, l'influence de l'alimentation est tellement immédiate, que l'on reçoit un lait sensiblement plus riche que dans le second cas. Il y a donc perte à éloigner la traite du moment de l'ingestion des aliments.

Le traitement du résidu par l'éther démontre que ces variations considérables sont exclusivement affectées au compte de la matière grasse. La partie insoluble dans l'éther varie à peine; et si l'on fait le dosage de l'azote et des sels dans ces résidus d'origine si différente, on trouve des nombres presque constants. L'analyse est ainsi venue confirmer l'observation consignée par M. Donné (page 394, dans le *Cours de Microscopie* publié en 1844) : « L'élément gras, suspendu sous forme de globules, fait seul varier la pesanteur spécifique du lait, et, après l'avoir séparé par le filtre, on trouve que la densité du lait filtré ne varie pas d'une manière sensible, quelle que soit la différence que présentent les laits eux-mêmes avant d'être filtrés. »

| RÉSIDU SEC pour 100 de lait. | PARTIES solubles dans l'éther ; matière grasse. | PARTIE insoluble dans l'éther; sucre de lait ; caséum et sels | AZOTE pour 100 du résidu épuisé par l'éther. | SELS pour 100 parties du résidu épuisé par l'éther. | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 9,9 | 1,8 | 8,1 | " | " | Vache n° 1 : |
| 15,85 | 6,6 | 9,25 | " | " | La blanche. |
| 9,90 | 0,8 | 9,1 | " | " | " |
| 17,82 | 9,60 | 8,22 | " | " | " |
| 10,41 | 1,07 | 9,34 | 6,36 | 0,71 | " |
| 21,30 | 13,20 | 8,10 | 6,28 | 0,80 | " |
| 12,00 | 3,30 | 8,70 | 5,88 | 0,75 | " |
| 21,20 | 13,10 | 8,10 | 6,09 | 0,84 | " |
| 13,60 | 5,23 | 8,37 | " | " | " |
| 18,50 | 10,70 | 7,80 | " | " | " |
| 17,19 | 9,70 | 7,49 | " | " | " |
| 16,93 | 8,60 | 8,33 | 6,69 | 1,11 | " |
| 11,01 | 2,20 | 8,81 | 5,32 | " | " |
| 17,63 | 9,70 | 7,93 | 6,26 | 0,74 | " |
| 13,20 | 4,40 | 8,80 | 6,42 | 0,63 | " |
| 17,50 | 9,10 | 8,40 | 5,70 | 0,70 | " |
| 13,15 | 4,30 | 8,85 | 5,96 | " | " |
| 17,29 | 8,80 | 8,49 | " | " | " |
| 14,60 | 7,20 | 7,40 | " | " | " |
| 13,33 | 7,10 | 6,23 | " | " | " |
| 15,28 | 4,90 | 10,38 | " | " | " |
| 14,73 | 5,10 | 9,63 | " | " | " |
| 12,84 | 4,90 | 7,94 | " | " | " |
| 13,08 | 4,30 | 8,78 | " | " | " |
| 9,62 | 1,22 | 8,40 | 6,34 | 0,75 | Vache n° 2 : |
| 19,07 | 11,20 | 7,87 | 6,11 | 0,74 | La rouge. |
| 14,37 | 5,90 | 8,47 | 5,92 | 0,77 | " |
| 18,93 | 10,50 | 8,43 | 6,00 | 0,77 | " |

NOTA. Les résidus analysés sont ceux qui figurent dans le tableau n° I.

Le lait de femme présente aussi des variations très-appréciables dans sa composition, suivant qu'il est recueilli avant ou après avoir donné le sein à l'enfant :

| LAIT DE FEMME. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| DATE de l'expérience. | LAIT recueilli avant d'avoir donné le sein à l'enfant. Résidu sec pour 100. | LAIT recueilli après avoir donné le sein à l'enfant. Résidu sec pour 100. | MOYENNE. | TEMPS écoulé depuis le dernier allaitement. | HEURE de la prise du lait pour l'expérience. |
| 1843. | | | | h m | h m |
| 8 novemb. | 10,58 | 12,93 | 11,8 | 10.30 | 8.30 matin |
| 8 novemb. | 10,81 | 12,32 | 11,5 | 8 30 | 5.00 soir. |
| 10 novemb. | 12,78 | 15,52 | 14,0 | 5.30 | 5.30 soir. |
| 10 novemb. | 12,18 | 15,41 | 13,8 | 4.00 | 9.30 soir. |
| 9 novemb. | 13,46 | 14,57 | 14,0 | 1.30 | 7.30 soir. |

Le lait dont les analyses sont consignées dans le tableau précédent est celui d'une nourrice de vingt-sept ans, accouchée depuis onze mois, et qui nourrissait son cinquième enfant.

On remarquera qu'après un séjour prolongé dans les organes sécréteurs, le lait de la femme possède une richesse moyenne très-sensiblement moindre. Enfin, les différences que présente la composition du lait de femme doivent être attribuées exclusivement à la matière grasse : comme dans le lait de la vache, la partie insoluble dans l'éther, la proportion d'azote et les sels restent sensiblement dans les mêmes rapports.

| LAIT DE FEMME. | | | | |
|---|---|---|---|---|
| RÉSIDU SEC p. 100 de lait. | PARTIE SOLUBLE dans l'éther ; matière grasse. | PARTIE INSOLUBLE dans l'éther ; sucre de lait ; caséum et sels. | AZOTE pour 100 parties du résidu épuisé par l'éther. | SELS pour 100 parties du résidu épuisé par l'éther. |
| 10,58 | 2,0 | 8,58 | 1,52 | 0,98 |
| 12,93 | 1,9 | 11,03 | " | " |
| 10,81 | 3,3 | 7,51 | 1,89 | " |
| 13,32 | 4,1 | 8,22 | 1,85 | 1,1 |
| 13,46 | 4,9 | 8,56 | 1,58 | " |
| 14,57 | 6,1 | 8,47 | 2,11 | " |
| 12,78 | 3,9 | 8,88 | 2,00 | " |
| 15,52 | 7,4 | 8,12 | " | " |
| 12,18 | 3,3 | 8,88 | " | " |
| 15,41 | 7,0 | 8,41 | " | " |

Si la disposition de la mamelle chez la vache permet de supposer que la matière grasse surnage peu à peu et s'échappe la dernière au dehors, il paraît difficile d'admettre la même interprétation en ce qui concerne la femme. Cette particularité mériterait peut-être d'attirer l'attention des physiologistes.

Il n'était pas sans intérêt de constater le degré de fidélité que l'on devait attribuer au *lactoscope* de M. Donné, en rapprochant les résultats qu'il fournit de ceux de l'analyse. Le tableau suivant renferme les résultats de cette comparaison. On y voit que le lactoscope peut donner dans la pratique des indications utiles, mais bien éloignées de la rigueur que l'on rencontre dans les méthodes chimiques. C'est une simple approximation qui trouve son avantage dans la rapidité de ses résultats.

| RÉSIDU SEC pour 100 de lait. | INDICATIONS fournies par le lactoscope pour le lait analysé. | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|
| 10,52 | 109 | * Les cinq derniers nombres ont été recueillis par un observateur dont la vue était différente. |
| 10,96 | 36 | |
| 11,65 | 38 | |
| 11,89 | 40 | |
| 13,14 | 21 | |
| 13 65 | 23 | |
| 13,89 | 19 | |
| 14,26 | 25 | |
| 16,66 | 11 | |
| 17,17 | 15 | |
| 19,20 | 10 | |
| *10,88 | 94 | |
| 10,96 | 56 | |
| 12,13 | 25 | |
| 13 72 | 20 | |
| 20,00 | 10 | |

*Avantages de la traite fractionnée pour la fabrication du beurre.*

La séparation de la matière grasse du lait dans la mamelle de la vache est un fait que l'économie rurale doit mettre à profit. Il indique naturellement de réserver les dernières portions de la traite pour obtenir le beurre.

Les expériences suivantes montrent qu'en opérant ainsi, on peut arriver à fabriquer deux fois plus de beurre avec la même quantité de lait.

Cette méthode des traites fractionnées ne serait donc pas à dédaigner dans une exploitation considérable, où l'on viserait au plus grand rendement en lait et en beurre.

*Vache* n° 1 : *La blanche.*

1°. Du 21 août 1843 au 28 août inclusivement, cette vache a fourni 106056 grammes de lait, qui ont donné

4850 grammes de beurre lavé et non fondu; soit 4,57 de beurre pour 100 de lait.

2°. 62415 grammes de lait, du 6 septembre au 10 septembre inclusivement, ont donné 2870 de beurre; soit 4,5 de beurre pour 100 de lait.

En sacrifiant ainsi tout le lait de la vache à la production du beurre, on obtient 4,5 de beurre pour 100 de lait.

3°. Poids du lait recueilli du 27 septembre au 3 octobre . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 79025gr

Lait de la dernière portion, mis de côté en fractionnant les traites. . . . . . . . . . . . . 18765

Beurre obtenu . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1245

Soit 6,63 pour 100 du lait employé.

4°. Poids du lait recueilli du 4 octobre au 7 octobre inclusivement . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 42835gr

Lait de la dernière portion, mis de côté en fractionnant les traites . . . . . . . . . . . . 8565

Beurre obtenu. . . . . . . . . . . . . . . . . 721

Soit 7,53 pour 100 du lait employé.

5°. Poids du lait recueilli du 8 octobre au 15 octobre inclusivement. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 85850gr

Lait de la dernière portion, mis de côté en fractionnant les traites . . . . . . . . . . . . . . . 12495

Beurre obtenu. . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1050

Soit 8,4 pour 100 du lait employé.

## SUR UN NOUVEAU MODE D'EMPLOI DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'ANALYSE CHIMIQUE;

PAR M. EBELMEN.

---

On n'a guère employé, jusqu'à présent, l'hydrogène sulfuré dans les analyses, que pour précipiter certains métaux de leur dis[illegible]les acides. Ce corps est, dans bien

des cas, un des réactifs les plus exacts et les plus commodes que l'on connaisse. Les faits consignés dans la présente Note montreront qu'il peut également servir avec beaucoup d'avantage à séparer certains corps les uns des autres en les transformant, par la voie sèche, en sulfures. Il peut arriver alors que l'un des sulfures formés soit inattaquable par les acides à l'exclusion de l'autre. Il peut arriver aussi que l'un des sulfures soit volatil, et se sépare de l'autre au moment de la sulfuration, quand celle-ci s'opère à une température un peu élevée.

J'ai appliqué cette méthode à l'examen de quelques problèmes d'analyse chimique, dont la solution, par les moyens connus jusqu'à présent, n'était pas complétement satisfaisante. Je vais indiquer successivement les résultats obtenus :

1°. *Séparation du manganèse et du cobalt.* — On a proposé un grand nombre de moyens pour séparer ces deux métaux. Le plus exact, d'après M. Henri Rose, consisterait à transformer les deux oxydes en chlorures, en les chauffant dans un courant de gaz acide chlorhydrique, puis à traiter les chlorures à chaud par le gaz hydrogène. Le chlorure de cobalt est seul réduit à l'état métallique, en sorte qu'en reprenant par l'eau, on dissout seulement le chlorure de manganèse. Cette méthode est compliquée et n'est pas tout à fait exacte; il reste toujours un peu d'oxyde de manganèse avec le cobalt.

On a proposé récemment de traiter la solution des deux oxydes dans l'acide chlorhydrique, par un excès de carbonate de baryte, puis de faire passer dans la liqueur ainsi neutralisée un courant d'hydrogène sulfuré qui précipiterait seulement le cobalt à l'état de sulfure. J'ai reconnu que le cobalt se précipitait, à la vérité, avant le manganèse, mais que ce dernier métal était lui-même complétement précipité par l'hydrogène sulfuré, en présence du carbonate de baryte. Ce procédé ne peut donc pas produire de séparation nette entre les deux métaux.

Le procédé que j'ai employé pour résoudre la question est simple et commode. Il est fondé sur ce que le sulfure de cobalt, préparé par voie sèche, ne s'attaque pas du tout par l'acide chlorhydrique étendu et froid, tandis qu'il n'en est pas de même pour le sulfure de manganèse. On opère de la manière suivante : Après avoir pesé le mélange des deux oxydes qu'il s'agit de séparer, on l'introduit dans une nacelle en platine ou en porcelaine, qu'on chauffe au milieu d'un courant d'hydrogène sulfuré. L'action commence déjà à la température ordinaire. Le mélange des deux oxydes s'échauffe considérablement dans le gaz hydrogène sulfuré. On chauffe jusqu'au rouge sombre le tube qui contient les deux oxydes, puis on laisse refroidir les sulfures formés au milieu du courant de gaz. On retire la nacelle du tube, et on la met en digestion à froid dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. Le sulfure de manganèse se dissout seul. Après quelques heures de digestion, on filtre. La liqueur étant filtrée, puis bouillie, on précipite par la potasse, et l'on dose l'oxyde de manganèse. Le résidu noir de sulfure de cobalt est repris par l'acide nitrique et la liqueur précipitée aussi par la potasse.

Les expériences qui suivent, permettent d'apprécier l'exactitude du procédé qui vient d'être décrit.

*Première expérience.* — On mêle ensemble :

| | gr |
|---|---|
| Oxyde rouge de mangenèse... | 0,300 |
| Protoxyde de cobalt......... | 0,300 |

On dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique, et on précipite le tout par la potasse. Le précipité est lavé avec soin et calciné ; il pèse, avec les cendres du filtre, $0^{gr},611$.

On le traite à chaud par l'hydrogène sulfuré dans une nacelle de porcelaine, puis on laisse les sulfures formés en digestion pendant douze heures, avec de l'acide chlorhydrique très-étendu et à froid. On a filtré ; la liqueur filtrée était parfaite[illegible]olore. Traitée par la potasse, elle a donné $0^{gr},30$[illegible] de manganèse.

Le résidu de sulfure de cobalt a été traité par l'acide nitrique qui a dissous tout le cobalt. La liqueur précipitée par la potasse a donné $0^{gr},303$ de protoxyde de cobalt.

L'oxyde rouge de manganèse, essayé au chalumeau avec du borax, a donné une perle tout à fait incolore au feu de réduction, ce qui prouve qu'il ne renfermait pas de cobalt. L'oxyde de cobalt, essayé par le nitre et la potasse, au creuset d'argent, n'a pas donné de traces de la présence du manganèse.

*Deuxième expérience.* — On a mêlé :

| | gr |
|---|---|
| Oxyde rouge de manganèse... | 0,481 |
| Protoxyde de cobalt........ | 0,090 |

lesquels, traités comme dans l'expérience précédente, ont donné :

| | gr |
|---|---|
| Oxyde rouge de manganèse... | 0,486 |
| Protoxyde de cobalt......... | 0,092 |

Je me suis assuré que chacun des deux oxydes était absolument exempt de l'autre.

*Troisième expérience.* — On mêle :

| | gr |
|---|---|
| Oxyde rouge de manganèse... | 0,023 |
| Protoxyde de cobalt......... | 0,980 |

On dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique pur, on précipite par la potasse, etc.; on en retire :

| | gr |
|---|---|
| Oxyde rouge de manganèse... | 0,028 |
| (Le cobalt n'a pas été dosé.) | |

L'oxyde de manganèse, essayé au chalumeau avec le borax, a donné une perle parfaitement incolore au feu de réduction. Dissous dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, il a donné une liqueur tout à fait incolore, qui précipitait en jaune orangé par le sulfhydrate d'ammoniaque. La moindre trace de cobalt aurait noirci ce précipité.

Le léger excédant de poids qui a été constaté dans le dosage du manganèse, et qui s'était montré déjà dans les expériences précédentes, me paraît être due à la présence

d'une petite quantité de corps étrangers dans la solution alcaline dont on se sert pour précipiter le cobalt et le manganèse de leurs dissolutions. On sait quelle difficulté on éprouve à avoir, pour les analyses, des alcalis absolument exempts de silice ou d'alumine. Aussi, les oxydes de cobalt et de manganèse provenant des expériences précédentes laissaient-ils toujours un léger résidu insoluble, quand on les attaquait par l'acide chlorhydrique, après les avoir calcinés et pesés.

*Quatrième expérience.* — On traite, comme précédemment :

| | gr |
|---|---|
| Oxyde rouge de manganèse... | 0,963 |
| Protoxyde de cobalt......... | 0,012 |

On en retire :

| | |
|---|---|
| Oxyde de cobalt............ | 0,012 |
| (Le manganèse n'a pas été dosé.) | |

L'oxyde de cobalt ne retenait pas trace de manganèse.

Les deux dernières expériences montrent que le procédé décrit peut être employé pour séparer exactement le cobalt du manganèse, dans le cas même où l'un des deux métaux est en grand excès par rapport à l'autre. On peut l'appliquer à la recherche directe de l'oxyde de cobalt dans les minerais de manganèse ; il suffirait de chauffer ceux-ci dans un courant d'hydrogène sulfuré et de reprendre ensuite par l'acide chlorhydrique très-faible. Tout le cobalt restera dans le résidu insoluble.

*Séparation du manganèse et du nickel.* — Cette séparation s'effectue par le même moyen que celle du manganèse et du cobalt. J'ai pesé :

| | gr |
|---|---|
| Protoxyde de nickel......... | 0,179 |
| Oxyde rouge de manganèse ... | 0,321 |

Les deux corps ont été dissous dans l'acide chlorhydrique, précipités ensemble par la potasse, calcinés, puis traités à chaud par l'[illegible]furé, et repris par l'acide chlor-

hydrique très-étendu et froid. On en a retiré :

| | |
|---|---|
| | gr |
| Oxyde de nickel ............ | 0,178 |
| Oxyde rouge de manganèse... | 0,320 |

Les résultats sont donc aussi précis dans ce cas que dans la séparation du manganèse et du cobalt.

*Séparation du manganèse et du zinc.* — J'ai essayé d'appliquer le procédé décrit précédemment à la séparation du zinc et du manganèse. Comme le sulfure de zinc se dissout avec le temps dans l'acide chlorhydrique étendu, j'ai traité le mélange des deux sulfures préparés par voie sèche par l'acide acétique, dont l'action a été favorisée par la chaleur. On ne dissout ainsi que du manganèse; mais le sulfure de zinc qui reste retient une petite quantité de manganèse, qu'on ne peut pas en séparer par ce moyen; en opérant sur des quantités pesées d'avance, de zinc et d'oxyde de manganèse, j'ai toujours trouvé un poids notablement trop fort d'oxyde de zinc, et dans celui-ci une certaine quantité d'oxyde de manganèse.

*Fer et cobalt.* — Quand on traite un mélange d'oxyde de fer et de cobalt à chaud par l'hydrogène sulfuré, et qu'on reprend ensuite par l'acide chlorhydrique, même concentré, on ne dissout presque pas de fer. Le sulfure de cobalt retient presque tout le sulfure de fer.

Le sulfure de fer que l'on obtient par le peroxyde de fer et l'hydrogène sulfuré au rouge naissant, n'étant pas attaqué par l'acide chlorhydrique étendu et froid, j'avais pensé qu'on pourrait peut-être se servir de cette propriété pour séparer le fer du manganèse; mais l'expérience m'a prouvé qu'il restait toujours avec le sulfure de fer une proportion notable de sulfure de manganèse.

La volatilité de certains sulfures fournit un moyen de séparation qui peut être utilisé dans quelques cas. Je vais en citer deux exemples, l'un relatif à la séparation du fer et de l'arsenic, l'autre relatif à la séparation de l'arsenic et de l'étain.

*Séparation du fer et de l'arsenic.* — Si l'on chauffe de l'arséniate de fer dans un courant d'hydrogène sulfuré, on sulfure complétement le fer et l'arsenic; mais ce dernier corps est entièrement volatilisé. La séparation est d'une grande netteté. On a mêlé :

| | gr | | gr |
|---|---|---|---|
| Fer métallique.... | 1,330 | correspond à peroxyde .... | 1,900 |
| Acide arsénieux... | 1,380 | correspond à acide arsénique | 1,711 |
| | | Total.... | 3,611 |

Les deux corps ont été dissous dans l'eau régale, puis on a précipité la dissolution par de l'ammoniaque sans excès; le précipité, séché et détaché avec soin du filtre, a pesé, après calcination........................ 3gr,315

Le filtre et les matières qui n'avaient pu en être détachées ont été calcinés à part, dans un creuset de porcelaine, et ont donné......... 0gr,055

Total........... 3gr,370

Ce nombre est très-notablement inférieur à celui qu'on aurait dû obtenir si tout l'arsenic avait été précipité avec le peroxyde de fer. J'ai reconnu qu'il restait encore des quantités très-notables d'arsenic dans la solution ammoniacale, mais sans trace de fer. Le poids de l'acide arsénique restant en solution serait la différence des nombres 3gr,611 et 3gr,370; soit 0gr,241, ou les 14 pour 100 de la quantité totale.

Les 3gr,370 d'arséniate de fer doivent donc renfermer :

| | gr | Pour 100. |
|---|---|---|
| Peroxyde de fer .. | 1,900 | 56,4 |
| Acide arsénique. . | 1,470 | 43,6 |
| | 3,370 | 100,0 |

Cette composition correspond à peu près à la formule

$$AsO^5\ 2Fe^2O^3.$$

0gr,788 d· niate ont été chauffés dans le courant

d'hydrogène sulfuré au rouge naissant; beaucoup de sulfure d'arsenic s'est volatilisé. Le sulfure de fer qui restait était jaune-verdâtre, et possédait un certain éclat métallique; son poids était de 0,6065. En l'attaquant par l'eau régale, puis précipitant par l'ammoniaque, on en a retiré 0gr,444 de peroxyde de fer; ce qui prouve que l'arséniate renfermait :

| | gr | Pour 100. |
|---|---|---|
| Peroxyde de fer ............. | 0,444 | 56,3 |
| Acide arsénique (par différence). | 0,344 | 43,7 |
| | 0,788 | 100,0 |

Le peroxyde de fer obtenu a été redissous dans l'acide chlorhydrique; la solution, bouillie avec de l'acide sulfureux, puis précipitée par l'hydrogène sulfuré, n'a pas donné de traces de sulfure d'arsenic.

*Deuxième expérience.* — J'ai pris 1gr,050 du même arséniate de fer, que j'ai traité comme précédemment par l'hydrogène sulfuré. J'ai obtenu :

| | | gr | Pour 100. |
|---|---|---|---|
| | Peroxyde de fer.. | 0,594 | 56,5 |
| d'où | Acide arsénique . | 0,456 | 43,5 |
| | | 1,050 | 100,0 |

Le peroxyde de fer, essayé comme dans la première expérience, n'a pas donné de traces d'arsenic.

On voit que les résultats de ces deux expériences concordent bien entre eux, ainsi qu'avec ceux déduits de la synthèse. Ils établissent toute l'exactitude du procédé de séparation.

Les arséniates de fer naturels peuvent être analysés directement par cette méthode.

On pourra très-probablement appliquer, sans modification, l'action de l'hydrogène sulfuré par voie sèche, à l'analyse directe des arséniates de cobalt, de nickel, de zinc, de cuivre, de plomb.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à

chaud sur du phosphate de peroxyde de fer, celui-ci se change seulement en phosphate de protoxyde qui se dissout dans l'acide chlorhydrique sans résidu et sans donner aucun dégagement d'hydrogène sulfuré.

*Séparation de l'arsenic et de l'étain.* — La séparation de l'arsenic et de l'étain est considérée comme un des problèmes les plus difficiles de l'analyse chimique. M. H. Rose déclare, dans son *Traité d'analyse chimique* (1), qu'on ne connaît encore aucune bonne méthode pour séparer ces deux corps. M. Levol (2) en a proposé une assez récemment : elle consiste à ajouter assez d'étain à l'arséniure d'étain, pour qu'en attaquant l'alliage par l'acide nitrique, tout l'arsenic soit retenu par l'acide stannique qui se précipite à l'état d'arséniate. On réduit ensuite l'arséniate d'étain par l'hydrogène qui sépare déjà une partie de l'arsenic, puis l'arséniate d'étain qui reste est traité par l'acide chlorhydrique, et le gaz hydrogène arsénié qui se dégage est reçu dans une solution d'argent. Il reste un peu d'hydrure d'arsenic en suspension dans la liqueur chlorhydrique. On voit que cette méthode présente encore une assez grande complication.

J'ai appliqué à la séparation de l'arsenic d'avec l'étain la méthode que j'ai indiquée plus haut comme applicable à la séparation du fer et de l'arsenic : l'expression suivante montre que ce procédé est susceptible d'une grande exactitude.

J'ai pesé $0^{gr},495$ d'étain fin correspondant à 0,629 d'acide stannique et 0,233 d'acide arsénieux.

Les deux corps ont été traités ensemble par l'acide nitrique à chaud. On a évaporé presqu'à siccité et repris par l'eau; l'oxyde d'étain pesait, calciné, $0^{gr},746$ : il retenait donc 0,117 ou les 15,7 pour 100 de son poids d'acide arsé-

---

(1) Tome II, page [illegible]

(2) *Annales* [illegible] *Physique*, 3e série, tome XVI, page 493.

nique; le reste de l'arsenic est resté en dissolution dans la liqueur.

J'ai pris 0gr,347 sur les 0,746 d'arséniate d'oxyde d'étain préparés comme je viens de l'indiquer, et je les ai chauffés dans une nacelle de porcelaine au milieu d'un courant d'hydrogène sulfuré. Il s'est sublimé beaucoup de sulfure d'arsenic : le résidu paraissait un mélange de bisulfure d'étain et d'un sulfure moins sulfuré. Grillé, puis calciné fortement dans un creuset de platine, ce résidu de sulfure a laissé 0gr,286 d'acide stannique ou les 82,4 pour 100 de son poids. D'après la synthèse, on aurait dû trouver les 84,3; mais cette légère différence peut s'expliquer facilement par la difficulté qu'on éprouve à avoir de l'étain absolument pur. Je me suis assuré, du reste, par la réduction des 0gr,286 d'acide stannique et le traitement de l'étain obtenu par l'acide chlorhydrique, que le sulfure d'étain produit n'avait pas retenu de traces d'arsenic.

L'arsenic n'a pas été dosé; mais il aurait été facile de le faire, le sulfate d'arsenic se trouvant tout entier dans le tube, à la suite de la nacelle de porcelaine ou dans l'eau dans laquelle ce tube vient plonger.

La méthode que je viens de décrire me paraît donc parfaitement applicable à l'analyse des arséniates d'oxyde d'étain, soit qu'on veuille doser directement les deux corps, soit qu'on veuille doser l'arsenic par différence.

Le même procédé paraît pouvoir être appliqué à l'analyse directe de l'arséniure d'étain; soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, ce corps laisse volatiliser l'arsenic à l'état de sulfure, et l'étain reste à l'état de sulfure qu'on transforme facilement en acide stannique par le grillage.

---

## MÉMOIRE SUR LES ACIDES GRAS DU BEURRE DE COCO;

PAR M. J. GOERGEY.

Analysé par M. J. NICKLÈS

Le travail de M. Goergey confirme entièrement les recherches de M. Fehling sur le beurre de coco; de même que M. Fehling, le chimiste hongrois, en a retiré :

De l'acide caproïque....... $C^{12}H^{12}O^4$,
caprylique..... .. $C^{16}H^{16}O^4$,
caprique......... $C^{20}H^{20}O^4$,
laurostéarique ... $C^{24}H^{24}O^4$,

A cette liste M. Goergey ajoute encore :

L'acide myristique...... $C^{28}H^{28}O^4$,
palmitique...... $C^{32}H^{32}O^4$.

Les éléments de ces acides sont tous divisibles par 4; de sorte que, sous ce rapport, il en est du beurre de coco comme du beurre de vache examiné par M. Lerch.

L'auteur n'a pu trouver, dans le beurre de coco, l'acide cocinique $C^{22}H^{22}O^4$ de M. Saint-Evre (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 439), et les recherches qu'il a faites dans ce but tendent à prouver que l'acide en question n'était qu'un mélange du genre de ceux que M. Gottlieb a signalés tout récemment.

Le beurre de coco qui a servi aux expériences de M. Goergey a été fourni par le commerce de Prague. Il était légèrement jaune et d'une odeur particulière, que M. Fehling attribue à l'acide caproïque libre. Sa consistance était onctueuse, et son point de fusion était situé entre 14 et 15 degrés centigrades. Il rougissait le papier de tournesol, et il conservait cette propriété, même après plusieurs traitements par l'eau bouillante.

La saponification fut opérée dans un alambic en cuivre, au moyen d'une lessive de potasse étendue; on fit bouillir rapidement [illegible]lacer l'eau évaporée.

Quand l'opération fut terminée, on décomposa le savon par l'acide sulfurique faible, et on soumit le tout à une distillation rapide, en remplaçant de temps à autre l'eau qui avait disparu.

Au commencement de l'opération, il passe un liquide laiteux et homogène; peu à peu, le trouble disparait, et finalement le produit devient tout à fait limpide en entraînant un corps gras.

Le résidu est formé, en majeure partie, des acides gras fixes; les acides volatils ont passé à la distillation : cependant cette séparation n'est pas absolue, car il arrive souvent que la partie distillée renferme de l'acide palmitique $C^{32}H^{32}O^4$, quand le résidu prétendu fixe contient de l'acide caproïque $C^{12}H^{12}O^4$.

On purifie le produit distillé, en le neutralisant par la potasse et en le précipitant à plusieurs reprises par le chlorure de sodium; enfin, on décompose, par l'acide sulfurique, le savon ainsi purifié.

Les acides gras se réunissent à la surface, en couche huileuse renfermant des traînées d'acide onctueux. L'acide sulfurique lui-même retient en dissolution un acide volatil que l'auteur considère pour de l'acide butyrique, sans avoir toutefois d'autre caractère à invoquer que l'odeur; ce qui est, de son propre aveu, loin de constituer une preuve.

Depuis que M. Gottlieb a fait voir que le point de fusion d'un mélange de deux acides gras peut être parfois inférieur au point de fusion de chacun des acides en particulier, on ne peut plus espérer d'arriver à une séparation nette, en chauffant l'acide gras à un certain degré, et en décantant la partie liquide de la partie non fondue.

La distillation fractionnée n'a pas fourni de meilleurs résultats, et on peut le prévoir d'après ce qui a été dit plus haut; on ne sera donc pas étonné d'apprendre que le liquide qui a passé à la température de l'ébullition de l'acide butyrique renfermait de l'acide laurostéarique.

M. Goergey a donc dû recourir aux deux autres méthodes.

si imparfaites qu'elles soient : elles consistent, l'une, à opérer la séparation en faisant cristalliser dans l'alcool; l'autre est celle que M. Redtenbacher a employée dans ses belles recherches sur les acides gras de cette série.

Quant à la première méthode, l'auteur a observé qu'elle fournit des résultats assez satisfaisants, si, au lieu de donner aux dissolutions alcooliques une concentration quelconque, on s'arrange de manière à les obtenir suffisamment diluées, pour qu'elles ne déposent des cristaux qu'après qu'on les a refroidies fortement et d'une manière prolongée. Les acides qui se déposent en premier lieu sont toujours beaucoup plus carbonés que ne l'est le mélange employé.

Cette marche a l'inconvénient de ne fournir que très-peu de produit; aussi M. Goergey y voit-il un critérium plutôt qu'une méthode de séparation facile à suivre : il préfère, dans ce cas, recourir aux sels de baryte, qui se séparent d'eux-mêmes par la différence de leur solubilité.

Il prépare les sels de baryte des acides inférieurs à l'acide caprylique ($C^{16}H^{16}O^4$), en neutralisant ces acides par l'eau de baryte; au contraire, les acides d'un équivalent plus élevé, il les unit avec cette base par voie de double décomposition, au moyen de leurs sels ammoniacaux et du chlorure de barium.

Le précipité qu'on obtient ainsi est ensuite traité, pendant une demi-heure, par l'eau bouillante. L'aspect du liquide filtré peut déjà fournir des indices sur la nature de quelques-uns des acides sur lesquels on opère : ainsi, si pendant que le liquide filtre bouillant, on observe dans son intérieur des flocons blancs qui augmentent peu à peu, on peut être certain de la présence de l'acide *laurostéarique*; si, au contraire, la liqueur ne se trouble qu'au bout de quelques minutes, quand elle a déjà pu se refroidir, si enfin, au lieu de flocons, on observe un précipité blanc, on est en droit de conclure à la présence de l'acide *caprique*.

Si la dissolu[illegible]e à la fois du laurostéarate et du caprate de bar[illegible]es précédents conservent leur

même valeur; on observe, en effet, une sorte d'intermittence dans la cristallisation : ce sont d'abord les volumineux flocons de laurostéarate suspendus dans un liquide limpide, puis la dissolution se trouble tout d'un coup et elle dépose enfin la poudre blanche et cristalline de caprate de baryte.

Le caractère qui sert à constater si la dissolution renferme du caprylate de baryte paraît un peu moins précis. Quand on évapore rapidement la liqueur qui surnage le précipité formé par le chlorure de barium, et qu'on laisse refroidir, la liqueur est trouble, qu'elle ait laissé déposer des cristaux ou non, et elle ressemble à une dissolution étendue de savon à base d'ammoniaque; c'est précisément au caprylate d'ammoniaque qu'elle doit cet aspect, car le chlorure de barium avait, de préférence, porté son action sur les acides plus carbonés.

En effet, si, dans la dissolution, on verse de l'acide sulfurique ou de l'acide tartrique, il se sépare aussitôt des gouttes huileuses d'acide caprylique.

La préparation et la purification du laurostéarate et du caprate de baryte sont assez fastidieuses; les traitements de ces sels par l'eau bouillante fournissent des masses de liquide qui demandent, après chaque cristallisation, à être filtrés et évaporés.

M. Goergey a dû réitérer ces opérations tant que les dosages de la baryte lui indiquaient des mélanges; enfin, quand l'équivalent, ainsi obtenu, s'accordait avec celui d'un acide pur, il fit cristalliser le sel de baryte dans l'alcool, et il ne le considérait comme pur que quand les résultats du dosage de ces cristaux coïncidaient avec les précédents.

L'emploi de l'alcool doit être réservé pour la fin de l'opération; la séparation s'opère plus difficilement dans ce liquide que dans l'eau, car la solubilité de ces sels de baryte est bien plus rapprochée dans l'alcool que dans l'eau. Il y a, d'ailleurs, encore un autre motif qui fait réserver l'alcool

pour la fin de l'opération ; c'est qu'il résulte d'observations très-précises faites par M. Chevreul, et en dernier lieu par M. Goergey, que l'eau attaque parfois les vases de verre au point que le baryte provenant de la décomposition des sels dont nous venons de parler, renfermait de notables quantités de silice.

*Caprate de baryte.*

Ce sel se présente, soit en poudre cristalline, soit en dendrites, suivant qu'on l'a fait cristalliser d'une dissolution étendue et bouillante, ou qu'on a évaporé cette dissolution jusqu'à pellicule. Il ne possède ni odeur ni saveur, et il partage avec les autres sels de baryte à acides gras la propriété de n'être pas mouillé par l'eau.

L'alcool et l'éther le mouillent et le dissolvent.

M. Goergey n'a fait, pour toute analyse, que des dosages de baryte ; ce sel, d'ailleurs, a déjà été très-bien étudié par M. Lerch. Les cinq dosages oscillent entre les limites 31,74 et 32,11 pour 100 de carbonate de baryte ; ils s'accordent donc très-bien avec la formule de M. Lerch,

$$C^{20}H^{19}O^{3}BaO,$$

qui exige 31,98 pour 100 de carbonate de baryte.

*Acide caprique.*

On obtient cet acide en décomposant le sel de baryte par l'acide tartrique ; on chauffe légèrement : l'acide se sépare en couche laiteuse, que l'on purifie à l'aide de lavages à l'eau chaude. Par le refroidissement, l'acide caprique pur vient se réunir à la surface, et constitue une couche solide qui ressemble aux autres acides gras solides.

L'acide caprique fond à 30 degrés ; à l'état solide, il possède une odeur de bouc, qui devient plus forte par la fusion. Il est soluble dans l'eau bouillante, et, par le refroidissement, il se s[illegible] écailles brillantes. Cette séparation est si complèt[illegible] conserve presque plus de réac-

tion acide. On se rappelle que M. Fehling a fait la même observation au sujet de l'acide caprylique.

L'acide caprique est peu abondant dans l'huile de coco. et il peut parfaitement échapper aux investigations si l'on ne le recherche pas tout exprès.

Les résultats analytiques obtenus avec cet acide par M. Goergey coïncident avec la formule

$$C^{20}H^{20}O^{4}.$$

*Caprate d'argent.*

En versant une dissolution de caprate d'ammoniaque dans une dissolution de nitrate d'argent, on obtient un précipité caséeux un peu soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne en flocons par le refroidissement; l'alcool, qui le dissout également, le laisse déposer en aiguilles, qui sont toujours un peu colorées en brun.

Une combustion de ce sel faite avec de l'oxyde de cuivre a fourni des nombres qui sont parfaitement en harmonie avec ceux de l'acide caprique et du caprate de baryte; la formule du caprate d'argent est donc

$$C^{20}H^{19}O^{3}, AgO.$$

*Laurostéarate de baryte.*

Nous nous sommes déjà occupé de la préparation de ce sel. Séché à 100 degrés, il ne diffère presqu'en rien du caprate de baryte par ses propriétés physiques.

Une partie de ce sel se dissout dans 10864 parties d'eau à 17°,5 et dans 1982 parties d'eau bouillante; de plus, une partie est soluble dans 1468 parties d'alcool ordinaire à la température de 15°,5 centigrades et dans 211 parties d'alcool bouillant. Sa formule est

$$C^{24}H^{23}O^{3}\ BaO.$$

Quand on verse de l'acide tartrique dans la dissolution de ce sel, l'acide laurostéarique se sépare avec toutes les propriétés que M. Sthamer lui a reconnues; de plus, M. Goergey ajoute que cet acide ne cristallise pas seulement dans les

dissolutions alcooliques étendues, mais aussi dans l'alcool concentré, quand on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'il se dépose sur les parois du vase une croûte cristalline, et qu'on refroidit ensuite à zéro.

### *Acide laurostéarique.*

L'acide laurostéarique constitue l'élément dominant du beurre de coco. Son point de fusion est constant entre 42 et 43 degrés centigrades.

Sa densité est de 0,883 à 20 degrés centigrades.

Sa composition est d'accord avec la formule

$$C^{24}H^{24}O^{4}.$$

L'éther laurostéarique $C^{24}H^{23}O^{3}C^{4}H^{5}O$ s'obtient, comme les autres éthers à acides gras, en faisant passer, à refus, un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide laurostéarique.

L'éther se sépare déjà pendant le réaction; on achève la séparation en ajoutant de l'eau. On le lave ensuite avec une dissolution faible de carbonate de soude, puis avec de l'eau, et on le sèche sur le chlorure de calcium.

Cet éther constitue une huile limpide, visqueuse à la température ordinaire; il possède une odeur de fruits et une saveur fade. Sa densité est de 0,86 à 20 degrés centigrades. Refroidi à 10 degrés centigrades au-dessous de zéro, il se congèle en un corps blanc.

Il bout à 264 degrés centigrades et distille sans altération. Ce point d'ébullition s'accorde d'une manière frappante avec la loi de M. Hermann Kopp. En effet, si l'on part du point d'ébullition de l'éther acétique

$$C^{8}H^{8}O^{4} = 74\ C.,$$

le point d'ébullition de l'éther laurostéarique

$$C^{28}H^{28}O^{4} = C^{8}H^{8}O^{4} + 10(C^{2}H^{2})$$

sera $74 + 10 \times 19 = 264$ degrés centigrades; ce qui est parfaitement conforme à l'expérience.

La densité de la vapeur de cet éther a été calculée avec les nombres qui suivent :

| | |
|---|---|
| Ballon plein d'air.......... | 22,2164 |
| Ballon plein de vapeur...... | 22,7285 |
| Température de la balance... | 20° C. |
| Température du bain....... | 290° C. |
| Capacité du ballon......... | 123cc. |
| Résidu d'air.............. | 0. |

L'éther qui restait dans le ballon était légèrement brun.

D'après ce qui précède, la densité de vapeur est de 8,4 ; la théorie exige 7,9. En effet :

| | |
|---|---|
| $C^{28}$ vol.... | 23,2960 |
| $H^{56}$ vol.... | 3,8808 |
| $O^4$ vol.... | 4,4372 |
| | 31, 614 : 4 |

Pour bien s'assurer que l'acide laurostéarique était réellement un acide particulier, et ne résultait pas de l'union, plus ou moins intime, de plusieurs autres acides gras, M. Goergey a soumis cet acide au traitement que nous avons décrit plus haut. La première cristallisation ressemblait, en tous points, à la dernière; de sorte qu'il ne fut plus permis de douter de la nature et de l'identité de l'acide laurostéarique.

Il n'en fut pas de même de l'acide que M. Saint-Evre avait extrait du beurre de coco, et qu'il avait désigné du nom d'*acide cocinique*.

Cet acide possède le même point de fusion (35 degrés) que l'acide cocinique de M. Bromeis; mais M. Saint-Evre attribue à son acide la formule

$$C^{22}H^{22}O^4,$$

tandis que M. Bromeis représente le sien par

$$C^{27}H^{27}O^4.$$

M. Goergey déclare que ses tentatives pour obtenir un acide $C^{22}H^{22}O^4$ ont échoué; que cependant il obtint des cristaux d'un sel de baryte dont l'équivalent ne différait que de 0, 7 pour 100 de celui du cocinate de baryte, mais qu'à

l'aide de cristallisations réitérées il était parvenu à retirer de ce sel, et du caprate, et du laurostéarate de baryte.

Pour prouver combien il est facile d'être induit en erreur par les propriétés si rapprochées de tous ces acides gras, M. Goergey ajoute qu'il obtint des sels de baryte qui possédaient, les uns l'équivalent de l'acide pélargonique, les autres celui d'un acide $C^{26}H^{26}O^4$ : mais, bien examinés, ces prétendus acides se sont réduits, le premier à un mélange d'acide caprylique et d'acide caprique, le second à un mélange d'acide laurostéarique et d'acide myristique.

Dans un prochain Mémoire, M. Goergey examinera les acides myristique et palmitique; de plus, il s'occupera d'un corps acide qui se trouve en dernier lieu dans les eaux mères alcooliques.

## HYGROMÉTRIE;

PAR M. GUSTAVE LEFEBVRE.

Nous nous étions proposé, en faisant quelques analyses d'air, de profiter de la fixation de l'eau sur les appareils desséchants pour connaître l'état hygrométrique de cet air que nous étudions principalement au point de vue de l'acide carbonique. L'hygromètre par absorption est le plus exact, et c'est à lui que l'on compare tous les autres; mais quelle que soit la simplicité à laquelle on réduise l'appareil, une expérience demande encore beaucoup de temps, ce qui rend cet hygromètre peu propre à des recherches qui n'ont de valeur que par leur multiplicité.

On accorde, en général, peu de confiance aux hygromètres qui, en effet, ne présentent pas toutes les conditions nécessaires pour assurer des résultats exacts. Mais ne pourrait-on pas arriver à connaître les erreurs dans lesquelles ces instruments peuvent nous engager? et quand on connaît le danger, il est facile de l'éviter.

Nous avons donc étudié la marche de deux hygromètres,

celui de Daniel, celui de M. Regnault, comparativement aux résultats donnés par l'hygromètre chimique. Notre appareil se composait d'un ballon à pointe de $4^{lit},278$, muni, à sa partie inférieure, d'un robinet à cadran (voyez *Pl. I, fig.* 1). Dans l'intérieur du ballon était suspendu un thermomètre à mercure indiquant les cinquièmes de degré. L'air aspiré provenait de la cour nord de la Faculté de Médecine ; il traversait, pour se rendre dans le ballon aspirateur, deux grands tubes en U remplis de ponce imprégnée d'acide sulfurique, et un témoin.

Nous avons, du reste, suivi toutes les précautions indiquées par M. Regnault dans son Mémoire sur l'hygrométrie (1), et c'est au moyen de la formule donnée par lui, que nous avons calculé l'état hygrométrique de l'air.

Quant aux hygromètres de condensation que nous avons employés, nous ne les décrirons pas ici ; nous dirons seulement que pour l'hygromètre de M. Regnault, nous avons trouvé économie de temps à faire évaporer l'éther par un courant d'air produit par insuflation. Nous avons seulement le soin d'interposer un tube en U rempli de ponce pour arrêter la vapeur d'eau qui va se condenser dans les tubes, et finit par les boucher ou les salir.

Nous avons aussi terminé par un long tube de verre l'orifice qui donne issue au courant d'air chargé de vapeurs d'éther, afin que celles-ci ne vinssent pas s'ajouter à la vapeur atmosphérique. Enfin nous avions disposé devant le thermomètre une lentille qui nous permettait de l'observer d'assez loin pour ne pas risquer de l'influencer par notre propre chaleur.

Quant au moment exact de l'apparition de la *rosée*, l'habitude seule permet de le saisir avec précision. Nous dirons seulement qu'il nous a paru fort commode de placer derrière le dé d'argent une feuille de papier d'un gris clair qui donne à l'argent une teinte constante, ce qui n'arrive pas

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 129.

lorsqu'il y a, derrière, un espace dont la teinte varie avec l'état du ciel. Nous avons encore pris la précaution de faire la moyenne entre l'apparition de la rosée et sa disparition.

Lorsque la température est élevée, ces deux points sont peu éloignés l'un de l'autre; au contraire, quand la température baisse, la différence est plus grande. Ce résultat, constaté par nos expériences faites au mois d'août, se confirme par celles que nous faisons en ce moment (novembre).

Nous avons reconnu encore que l'apparition de la rosée se rapproche toujours plus que sa disparition, de l'état hygrométrique donné par l'hygromètre chimique. Tout ceci étant posé, nous donnerons les tableaux qui résument nos observations :

| NUMÉROS. | ÉTAT hygrométrique d'après l'apparition de la rosée. | ÉTAT hygrométrique d'après la disparition de la rosée. | ÉTAT hygrométrique. Moyenne des deux observations. | HYGROMÈTRE chimique. | TEMPÉRATURE extérieure. | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 45,92 | 46,32 | 46,12 | 46,07 | 23°,8 | Temps couv. |
| 2 | 50,31 | 50,72 | 50,51 | 50,64 | 24,0 | Pluie. |
| 3 | 58,00 | 58,49 | 58,24 | 57,93 | 23,8 | Pluie. |
| 4 | 62,72 | 63,50 | 63,11 | 62,51 | 22,6 | Pluie. |
| 5 | 68,27 | 69,12 | 68,69 | 69,78 | 22,3 | Pluie. |
| 6 | 63,04 | 63,51 | 63,27 | 62,98 | 24,0 | Couvert. |
| 7 | 77,17 | 78,00 | 77,58 | 76,83 | 19,9 | Pluie abond. |
| 8 | 79,81 | 80,02 | 79,91 | 79,21 | 19,3 | Pluie. |
| 9 | 73,90 | 74,17 | 74,03 | 73,90 | 19,8 | Pluie. |
| 10 | 65,11 | 66,00 | 65,55 | 64,98 | 18,4 | Beau. |
| 11 | 53,88 | 54,16 | 54,02 | 54,63 | 19,2 | Nuageux. |
| 12 | 32,04 | 32,21 | 32,12 | 34,04 | 22,0 | Nuageux. |
| 13 | 63,12 | 63,96 | 63,54 | 62,78 | 17,5 | Pluie. |
| 14 | 56,42 | 57,31 | 56,86 | 56,58 | 17,3 | Nuageux. |
| 15 | 44,72 | 45,70 | 45,21 | 45,14 | 20,7 | Nuageux. |

Si, d'une part, nous examinons les différences entre les résultats donnés par l'hygromètre chimique et par l'hygromètre condenseur de M. Regnault, et, d'autre part, la commodité de ce qui n'exige ni balances ni verreries, nous nous ilement à admettre qu'il peut

donner de fort bonnes indications pour l'étude de l'hygrométrie atmosphérique.

On voit, par les résultats consignés dans ce tableau, que le point de l'apparition de la rosée donne toujours le résultat le plus rapproché de celui fourni par l'hygromètre chimique. Cependant la moyenne met plus souvent à l'abri d'une erreur. Ce n'est pas là la seule épreuve que nous ayons fait subir à l'hygromètre condenseur; nous avons encore comparé sa marche à celle de deux hygromètres chimiques marchant en même temps.

Deux hygromètres chimiques, semblables à celui que nous avons décrit, *Pl. I, fig.* 2, puisaient l'air dans le même lieu (cour du nord de l'École de Médecine). Un hygromètre condenseur était placé sur la fenêtre; comme l'écoulement des aspirateurs des hygromètres chimiques demandait au moins une demi-heure, on observait l'hygromètre condenseur au commencement, au milieu et à la fin de l'expérience. C'est la moyenne de ces trois observations que nous rapportons ici, et à laquelle nous comparons les deux hygromètres chimiques :

| NUMÉROS. | HYGROMÈTRE chimique N° 1. | HYGROMÈTRE chimique N° 2. | HYGROMÈTRE condenseur. | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 36,08 | 36,15 | 36,71 | Temps couvert. |
| 2 | 40,85 | 40,27 | 41,07 | Couvert. |
| 3 | 41,48 | 41,79 | 42,90 | Couvert. |
| 4 | 46,01 | 46,17 | 46,11 | Couvert. |
| 5 | 63,55 | 64,10 | 64,70 | Couvert. |
| 6 | 58,64 | " | 57,12 | Couvert. |
| 7 | 46,05 | 46,21 | 46,31 | Nuageux. |
| 8 | 44,89 | 44,72 | 44,08 | Nuageux. |
| 9 | " | 43,48 | 42,51 | Couvert. |
| 10 | 46,37 | 46,41 | 47,01 | Pluie. |
| 11 | 74,41 | 74,41 | 74,90 | Couvert, temp. très-basse, 16°,5. |
| 12 | 57,20 | 56,89 | 56,17 | Couvert. |

Tous les résultats que nous venons de signaler sont assez concordants, à ce qu'il nous semble, pour donner quelque confiance dans l'hygromètre condenseur de M. Regnault.

Après l'avoir ainsi étudié, nous lui avons comparé celui de Daniel; mais les résultats sont tellement différents, que nous croyons inutile de les rapporter ici.

Maintenant que nous avons puisé une confiance basée sur des expériences dans l'hygromètre de M. Regnault, nous nous en servons pour faire des expériences journalières d'hygrométrie que nous nous réservons de communiquer plus tard.

## SUR LA PROTOGINE DES ALPES;

PAR M. A. DELESSE.

(Extrait.)

---

Le plus ordinairement la protogine renferme cinq minéraux différents, qui sont: le quartz, l'orthose, l'oligoclase, un mica à base de fer et une variété de talc; c'est ce qu'on peut observer, par exemple, sur la protogine du Mont-Blanc. Cependant ces cinq minéraux ne sont pas, à beaucoup près, développés d'une manière égale, et souvent même un ou plusieurs d'entre eux viennent à disparaître; mais alors les minéraux qui restent ont conservé des caractères tellement identiques à ceux qu'ils avaient dans la roche à cinq éléments, qu'il est impossible de ne pas les regarder comme formés dans les mêmes circonstances que les premiers; ils constituent donc des variétés de la première roche, à laquelle ils passent d'ailleurs d'une manière insensible, soit par leurs caractères minéralogiques, soit par leurs relations géologiques.

*Quartz.* — Le quartz forme l'un des éléments importants de la protogine comme de toute roche granitoïde. Lorsque la roche a une structure granitique bien caractérisée, le quartz de la pâte est quelquefois confusément cristallisé; le plus ordinairement, cependant, cela n'a pas lieu, et il est hyalin, gris ou violâtre; quand il est en cristaux de plusieurs cen[illegible] d'épaisseur, comme on en observe dans quelqu[illegible] u d'être rougeâtre ou violâtre, il paraît ord[illegible] noir assez foncé et il consti-

tue la variété de quartz dite enfumée. On peut constater toutefois, en brisant des fragments ayant l'épaisseur ordinaire des grains de quartz dans la pâte de la roche, qu'en réalité la différence de couleur tient plutôt à l'épaisseur plus grande du quartz dans les filons qu'à la présence d'une quantité plus grande de matière colorante.

Cette coloration du quartz, qui s'observe dans beaucoup de roches granitoïdes, est due à une matière organique volatile sans résidu, et elle disparaît complétement par une légère calcination : le quartz n'éprouve alors qu'une perte de 0,12 millièmes et il devient blanc et transparent.

Du reste, cette matière organique n'est pas volatile dans le vide et à la température ordinaire, car la couleur du quartz enfumé ne disparaît pas quand on le place pendant plusieurs jours sous la cloche de la machine pneumatique et au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique ; elle ne se détruit pas non plus quand on laisse ce quartz en digestion à froid ou à chaud, soit avec de l'acide hydrochlorique, soit avec de l'ammoniaque : cette résistance aux agents physiques et chimiques tient probablement en partie à ce que la matière organique est intimement engagée dans les pores mêmes du quartz.

*Orthose.* — L'orthose a une couleur qui est le plus généralement blanche ou blanc-grisâtre, quelquefois cependant elle est fauve ou rose, ou enfin écarlate pâle (1) ; lorsqu'elle tire sur le jaune-brunâtre ou sur le rouge, ce minéral est altéré et en voie de décomposition : ses reflets sont nacrés et très-vifs.

D'après de Saussure, sa densité est de 2,615 (2). Ses cristaux, qui ont souvent plusieurs centimètres de longueur, sont toujours nets, et ils présentent généralement la mâcle caractéristique qui leur est habituelle dans les roches granitiques (3).

---

(1) E. de Beaumont, Faits pour servir à l'histoire de l'Oisans (*Annales des Mines*, tome V, page 5).

(2) De Saussure, tome II, page 137.

(3) Voir *Annales des Mines ;* Description de la syénite du Ballon d'Alsace.

Les cristaux d'orthose, d'oligoclase et de mica, que j'ai analysés, ont été extraits d'un énorme bloc erratique bien connu à Chamounix, et dans lequel on a taillé un obélisque qui depuis a été abandonné : ce bloc provient des aiguilles qui dominent la Mer-de-Glace.

J'ai trouvé, pour la composition de l'orthose blanc-grisâtre et tirant très-légèrement sur le fauve :

| | |
|---|---|
| Silice............. | 66,48 |
| Alumine ......... | 19,06 |
| Peroxyde de fer .... | traces. |
| Chaux............ | 0,63 |
| Magnésie... ...... | traces. |
| Potasse........... | 10,52 |
| Soude............ | 2,30 |
| Somme totale = | 98,99 |

Dans un Mémoire important sur la partie des Alpes comprise entre le Valais et l'Oisans, M. Fournet (1) donne, d'après M. Denave, l'analyse d'un orthose de la protogine du Mont-Blanc. M. Denave n'y indique pas de soude ; cependant j'en ai trouvé plusieurs centièmes, et ce résultat concorde bien avec ceux que j'ai constamment obtenus dans l'analyse de différentes roches granitoïdes, car tous les orthoses analysés renfermaient toujours, outre la potasse, quelques centièmes de soude et une quantité de chaux inférieure à 1 centième, ainsi que cela a lieu pour l'orthose de la protogine. La teneur en silice de 68 p. 100, dans l'analyse de M. Denave, me semble aussi trop grande, et jusqu'ici on ne l'a trouvée aussi grande que pour des feldspaths qui diffèrent notablement de celui de la protogine, tels que les feldspaths vitreux des trachytes qui ont été analysés par Klaproth (2) ; toutefois cet orthose est remarquable par une teneur en silice élevée qui est supérieure de 2 pour 100 à celle de l'orthose type ou de l'adulaire, et d'après laquelle on pourrait le rapprocher de la valencianite de MM. Plattner et Breithaupt (3).

(1) *Neues* ... *rd*, 1846 ; tome III, page 360.
(2) RAMMEL ... *uch*, page 234.
(3) RAMMEL ... HAUSMANN, *Minéralogie* : Feldspath, p. 637.

*Oligoclase.* — Dans la protogine, de même que dans la plupart des granites, il y a, indépendamment de l'orthose, un deuxième feldspath appartenant au dernier système cristallin : ce feldspath est ici de l'oligoclase; il est assez difficile à distinguer à cause de sa couleur blanche qui est presque la même que celle de l'orthose. Cependant le blanc de l'orthose est translucide, tandis que celui de l'oligoclase est mat ou très-légèrement verdâtre; il est d'ailleurs caractérisé par les stries parallèles et microscopiques qui lui sont habituelles, et il présente souvent des cristaux complexes, mâclés comme ceux de l'albite de Carlsbad.

Sa densité est de 2,633.

L'analyse de cristaux très-purs, provenant des aiguilles qui dominent la Mer-de-Glace, a été faite par le carbonate de soude et par l'acide fluorhydrique; j'ai trouvé pour leur composition :

| | |
|---|---|
| Silice............. | 63,25 |
| Alumine.......... | 23,92 |
| Peroxyde de fer.... | traces. |
| Oxyde de manganèse. | traces. |
| Chaux............ | 3,23 |
| Magnésie.......... | 0,32 |
| Soude............ | 6,88 |
| Potasse.......... | 2,31 |
| Somme totale = | 99,91 |

On peut facilement reconnaître que la formule de ce feldspath est celle de l'oligoclase, et il est très-remarquable qu'il ait une composition presque identique à celle de l'oligoclase du granite de Warmbrunn (Silésie), qui a été étudié par MM. G. Rose et Rammelsberg (1).

*Mica.* — Ainsi que l'a déjà fait observer M. Beudant, la protogine renferme du mica (2) : ce mica a une couleur verte plus ou moins foncée, et peu ou point d'éclat; par calcination dans un creuset ouvert, il prend une cou-

(1) RAMMELSBERG, *Handworterbuch*, 1er supplément, page 104.
(2) BEUDANT, *Cours élémentaire d'Histoire naturelle.*

leur de bronze rougeâtre à reflets très-vifs; dans un creuset fermé, il devient vert-noirâtre.

L'altération à l'air suffit du reste, lorsqu'il est à l'état d'enduit ou de lamelle très-mince, pour lui donner une couleur bronzée, et c'est un caractère qui peut servir à le reconnaître.

Sa densité, que j'ai trouvée égale à 3,127, est beaucoup plus grande que celle des micas des granites; cela tient sans doute à sa grande richesse en oxyde de fer.

Il n'est pas cristallisé en paillettes minces et transparentes; il forme au contraire de petits prismes hexagonaux non réguliers dont les arêtes ne sont pas perpendiculaires aux bases, et, par conséquent, leur forme seule démontre que le mica est à deux axes.

Au chalumeau, il s'arrondit avec difficulté sur les bords, lorsqu'il est en lamelles minces.

Avec les flux, il donne les réactions du fer et du manganèse; il se dissout entièrement dans le phosphate de soude; il donne des squelettes dans la perle de carbonate de soude.

Il s'attaque complétement, même par l'acide hydrochlorique et la silice, se sépare sous forme de flocons un peu gonflés: généralement cependant, les micas à deux axes ne s'attaquent pas d'une manière complète, et il est probable qu'il doit encore cette propriété à sa grande richesse en fer.

L'analyse a été faite sur du mica extrait du bloc de granite protoginique désigné ci-dessus et qui avait déjà servi au triage de l'orthose et de l'oligoclase.

Dans les opérations, j'ai apporté toute la précision possible; j'ai fait deux attaques par le carbonate de potasse et par l'acide fluorhydrique, puis une troisième attaque pour le dosage du fluor d'après la méthode de Berzelius; enfin une quatrième par l'acide hydrochlorique, dans laquelle j'ai recherché, au moyen du chlorure double d'or et de soude, quelle était la quantité du protoxyde de fer. L'alumine a é[illegible] fer au creuset d'argent, et j'ai dosé directeme[illegible] manganèse, la magnésie, *la*

potasse et la soude :

| | $CO^2$, KO | FlH. | Moyenne. | | Oxygène. |
|---|---|---|---|---|---|
| Silice........... | 41,22 | » | 41,22 | | 21,414 |
| Alumine........ | 14,00 | 13,34 | 13,92 | 6,501 | 13,033 |
| Peroxyde de fer... | 21,39 | 21,23 | 21,31 | 6,532 | |
| Protoxyde de fer.. | 5,03 | » | 5,03 | 1,145 | |
| Protoxyde de mang. | 1,09 | » | 1,09 | 0,244 | |
| Chaux........ | 2,58 | » | 2,58 | 0,725 | |
| Magnésie........ | 4,70 | » | 4,70 | 1,872 | 6,168 |
| Potasse......... | » | 6,05 | 6,05 | 1,025 | |
| Soude.......... | » | 1,40 | 1,40 | 0,358 | |
| Eau et perte au feu | 0,90 | » | 0,90 | 0,799 | |
| Fluor........... | 1,58 | » | 1,58 | | |
| | | | 99,78 | | |

Si les propriétés physiques de ce mica sont anormales et l'ont souvent fait considérer comme une chlorite, on voit que sa composition chimique n'est pas moins bizarre. En effet, tandis que la plupart des micas ne renferment pas de chaux ou seulement des traces, il y en a plus de 2 centièmes; sa richesse en fer est très-grande, quoique inférieure à celle du mica d'Abhorforss (Finlande), analysé par M. Svanberg (1). Je me suis assuré du reste que l'oxyde de fer obtenu était parfaitement pur et ne retenait plus ni alumine ni magnésie; c'est à cette grande richesse en oxyde de fer qu'il doit sans doute la faculté avec laquelle il s'attaque par les acides et sa couleur verte. On peut remarquer que sa teneur en fluor est grande pour un mica qui ne renferme pas de lithine, et par conséquent il vérifie la loi établie par M. H. Rose, d'après laquelle la richesse en fluor croît ou décroît avec la richesse en fer.

Il contient cependant une quantité notable de magnésie, mais il y en a beaucoup moins que d'oxyde de fer; j'ai constaté d'ailleurs que, dans le mica brun tombac qui se trouve le plus ordinairement dans les granites, c'est l'inverse qui a lieu, et il y a, au contraire, plus de magnésie que d'oxyde de fer.

Outre la magnésie, il renferme encore de la potasse et

(1) Rammelsberg, *Handworterbuch*, page 261.

même de la soude; le mica de la protogine forme donc en quelque sorte une espèce de mica intermédiaire entre les micas à base de magnésie et entre ceux à base de potasse. D'après sa teneur en oxyde de fer, en silice et en alumine, il semblerait devoir être considéré comme mica à un axe, et rapproché du mica de Miask, analysé par Klaproth et H. Rose (1); cependant il contient trop peu de magnésie et au contraire trop d'alcali : il en résulte qu'il serait difficile ou même impossible, à moins de supposer des erreurs d'expérience inadmissibles, de le ramener à la formule simple qu'on a trouvée jusqu'à présent pour ces micas. D'un autre côté, sa teneur en alcali est faible pour un mica à deux axes, et elle le rapproche des variétés de ces micas du Cornwall et d'Abhorforss qui ont été examinés par MM. Turner et Svanberg (2) : quoique je n'aie pas pu faire l'essai de ses propriétes optiques, d'après sa forme et d'après sa composition, je pense donc que ce mica doit être considéré comme mica à deux axes, et il formerait en quelque sorte un intermédiaire entre les deux grandes divisions de la famille si nombreuse des micas; comme sa richesse en fer est l'un de ses caractères les plus saillants, je le désignerai sous le nom de *mica à deux axes à base de fer*.

Si on fait abstraction du fluor, les rapports entre les quantités d'oxygène de $r\,\ddot{R}\,\dddot{Si}$ sont à peu près entre eux comme les nombres 1 : 2 : $3\frac{1}{2}$; mais dans l'état actuel de nos connaissances sur l'isomorphisme, il serait difficile de représenter la composition chimique par une formule simple. Le mica qui vient d'être décrit m'a paru être, après l'orthose, le minéral le plus constant de la protogine; je l'ai observé dans presque tous les échantillons provenant des Alpes de Suisse ou du Dauphiné.

*Talc*. — La protogine renferme encore une substance formant des lamelles contournées très-minces qui sont intercalées entre ses [illegible] ers minéraux, et qu'on doit regarder comme une [illegible]. Elle a un éclat nacré; sa cou-

(1) Rammelsber[illegible] page 262.
(2) Rammelsber[illegible] page 261.

leur, d'un effet très-agréable à l'œil, varie du vert céladon ou du vert d'émeraude au vert-grisâtre pâle.

Par calcination, elle prend une teinte qui est tantôt brun de bois clair avec reflets dorés, et tantôt brunâtre; le talc pur et bien caractérisé, tel que celui du Zillerthal (Tyrol) et de l'île de Rhodes (États-Unis) (1), deviendrait blanc d'argent très-légèrement jaunâtre.

Elle n'est pas élastique. Sa dureté est un peu supérieure à celle du talc, même lorsqu'elle ne paraît pas mélangée de matières étrangères; après calcination, elle raye comme lui le verre.

J'ai essayé au chalumeau des lamelles très-minces extraites de divers échantillons de protogine; à un feu très-vif, ainsi que de Saussure l'avait déjà constaté (2), elles s'arrondissent sur les bords sans s'exfolier, et la partie fondue est colorée par le fer. Le talc type, tel que celui qui a été désigné ci-dessus, s'exfolierait au contraire sans se fondre : cette fusibilité de la substance et la couleur brune qu'elle prend par calcination, indiquent donc qu'elle est plus riche en fer que le talc.

En calcinant fortement au feu de charbon des lamelles vert clair mélangées d'oligoclase, provenant de l'aiguille du Dru, ainsi que des lamelles vert-grisâtre un peu mélangées d'orthose, et venant d'une protogine porphyrique et schisteuse de Cevin (Tarentaise), j'ai trouvé que leur perte était toujours inférieure à 1 pour 100, ou au plus égale. Or, d'après l'appréciation de la quantité de matières étrangères mélangées, je ne pense pas que cette perte puisse atteindre 3 pour 100 pour la substance parfaitement pure; comme elle serait de 9 à 12 pour la chlorite et le ripidolithe, de 5 environ pour la stéatite, et de 3 pour 100 pour le talc, la substance me paraît devoir être rapportée à une variété de talc : on voit, toutefois, d'après les propriétés qui viennent d'être énumérées, que cette variété différerait assez

(1) *Annales des Mines* de 1845.

(2) De Saussure, tome IV, page 169. La matière est désignée sous le nom de *stéatite terreuse*.

notablement de l'espèce type, et, en particulier, elle renfermerait plus de fer, et probablement ainsi, moins d'eau; de plus, sa composition ne serait pas très-constante dans toute l'étendue de la formation protoginique, et elle présenterait, dans la nature des bases combinées, des différences correspondant aux différences de couleurs qui ont été signalées.

Quand on examine un grand nombre d'échantillons de protogine, on voit, dans le groupe de montagnes du Mont-Blanc, que l'orthose conserve à peu près invariablement sa couleur blanc-grisâtre, tandis que l'oligoclase est tantôt blanc de lait, tantôt vert émeraude, tantôt vert-grisâtre; mais il est facile de reconnaître que cette couleur vert émeraude ou vert-grisâtre de l'oligoclase n'est pas sa couleur propre, et qu'elle est due à l'interposition d'une multitude de lamelles de talc, qui pénètrent le cristal de la manière la plus intime. Ces lamelles, généralement visibles à la loupe, sont parallèles au plan de rotation de la mâcle, et, par conséquent, aux stries qui en résultent; elles remplissent les interstices microscopiques produits dans l'oligoclase par le clivage facile, suivant cette direction. Quelquefois, la couleur verte est excessivement faible, et elle est répandue comme un nuage très-léger dans certaines parties du cristal, tandis que d'autres parties sont d'un blanc de lait; quelquefois, au contraire, ainsi que l'a observé M. de Léonhard (1), le cristal est tellement pénétré par le talc, qu'il a une couleur vert-grisâtre, et qu'on le prendrait pour un nodule de talc, si on ne reconnaissait pas qu'il est beaucoup plus dur et qu'il a les stries fines et parallèles de l'oligoclase. En général, plus il y a de talc dans la roche, plus l'oligoclase en est pénétré; quant à l'orthose, ses cristaux ne sont pas pénétrés par le talc, quoiqu'ils en soient souvent complétement entourés, ainsi que cela a lieu dans quelques proto[illegible]histeuses.

Indépenda[illegible]néraux qui viennent d'être dé-

(1) De Léonhar[illegible] *Felsarten.*

crits, la protogine, ainsi que le font observer MM. Dufrénoy et E. de Beaumont (1), peut encore renfermer accidentellement dans sa pâte, de la hornblende (2), et avec elle, du sphène en cristaux très-nets, ayant la forme de ceux d'Arendal, de la pyrite de fer, qui est quelquefois magnétique, des grenats, de la serpentine, etc.

Certains filons présentent de la chaux fluatée, du fer oligiste, du molybdène sulfuré, etc. Dans l'Oisans, ainsi que le fait observer M. Élie de Beaumont (3), il y a de l'albite et des minéraux très-variés, du ruthile, de l'anatase, de la brookite, etc. ; enfin, on y trouve surtout des filons qui paraissent être contemporains de la roche, qui sont ordinairement formés de quartz, d'épidote et de la variété de chlorite à laquelle M. G. Rose a donné le nom de *ripidolithe*.

Le ripidolithe se rencontre également, d'une manière accidentelle, au milieu de la pâte de la protogine ; il tapisse alors des cavités de forme irrégulière.

*Composition moyenne.* — Je me suis proposé de déterminer la composition moyenne de quelques protogines bien caractérisées.

1°. J'ai d'abord examiné la protogine du sommet du Mont-Blanc. L'échantillon sur lequel j'ai opéré, m'avait été remis par M. le docteur Ordinaire, professeur à l'École de Médecine de Besançon, et, jusqu'à présent, le seul voyageur qui ait fait deux fois l'ascension complète du Mont-Blanc ; il provenait du sommet le plus élevé.

2°. Je dois la deuxième variété de protogine dont j'ai fait l'essai, à l'obligeance de M. Favre, professeur à l'Académie de Genève, qui l'a recueillie lui-même sur les aiguilles du fond de la Mer-de-Glace : elle différait peu de celle qui m'a servi à extraire les cristaux que j'ai soumis à l'analyse.

3°. La troisième variété de protogine provenait de l'ai-

(1) Dufrénoy et E. de Beaumont, *Description de la Carte géologique de France*, tome I, page 67.

(2) De Jurine, *Journal des Mines*, tome XIX, page 373.

(3) E. de Beaumont, Mémoire déjà cité, page 3.

guille du Dru : elle diffère notablement des deux précédentes, et elle a une structure gneisique ; sa densité est de 2,72.

Le tableau suivant donne les résultats de l'essai de ces trois échantillons ; l'essai du n° III a été fait dans mon laboratoire et sous ma direction par M. Ringuelet, candidat à l'École centrale :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Silice | 74,25 | 72,42 | 70,75 |
| Alumine | 11,58 | 14,53 (alumine et oxyde de fer) | » |
| Oxyde de fer (1) | 2,41 | | |
| Oxyde de manganèse | traces. | traces. | » |
| Chaux | 1,08 | 1,03 | 1,08 |
| Magnésie, potasse et soude (différence) | 10,01 | » | » |
| Eau | 0,67 | » | 0,71 |
| | 100,00 | | |

Quoique la magnésie n'ait pas été dosée complétement, je me suis assuré cependant que dans l'échantillon n° I, il n'y en avait pas plus de 1 ou 2 centièmes : au premier abord, la couleur verte de la roche tendrait à faire croire qu'elle est beaucoup plus riche en fer et en magnésie ; mais, en l'examinant avec plus de soin, on voit que les silicates de magnésie et de fer qui lui donnent ordinairement sa teinte générale sont, en réalité, très-peu abondants, et qu'ils remplissent en quelque sorte, à l'égard de la roche, le rôle d'une matière colorante.

La teneur en eau est très-faible ; je l'ai recherchée dans une collection de protogines que je dois à l'obligeance de M. A. Favre, et j'ai constaté que dans celles qui sont à structure granitique et pauvres en talc, elle est presque nulle, et seulement de 1, 2 ou 3 millièmes ; elle peut cependant s'élever jusqu'à 6 et 7 millièmes, comme cela a lieu pour les échantillons qui ont été essayés. Dans les protogines schisteuses, qui paraissent très-riches en talc, telles que celles de Cevin, dans la Tarentaise, dans celle du Bochard,

(1) Le non [illegible] teneur en fer dans l'analyse n° I est plutôt un peu trop fort [illegible] la pulvérisation de la roche a eu lieu dans un mortier [illegible] d'enlever les parcelles de fer à l'aide du barreau aima[illegible]is ordinairement.

près de Chamounix, appelée *liparine feuilletée* par M. de Jurine, j'ai toujours trouvé qu'elle était inférieure à 1 pour 100. Comme à part quelques millièmes d'eau hygrométrique, la perte au feu doit être attribuée au talc, au mica, et accidentellement à un peu de ripidolithe, il en résulte que ces minéraux sont toujours très-peu abondants; quelquefois cependant, ainsi que j'ai déjà eu l'occasion de le faire remarquer, d'après la couleur verte plus ou moins foncée de la roche, on serait tenté de croire qu'il en est autrement.

Les trois variétés de protogine essayées ont une composition qui est à très-peu près celle que j'ai obtenue en analysant différents granites bien caractérisés, et, en particulier, ceux qui se trouvent dans les Vosges (1); elles renferment seulement une quantité un peu plus grande de fer et de magnésie, ce qui est dû à la présence du mica et du talc.

La protogine est donc bien un granite, et sa composition chimique moyenne ne diffère guère de celle des granites ordinaires, qu'en ce qu'elle contient 1 ou 2 centièmes d'oxyde de fer et de magnésie.

Tous les géologues qui ont étudié les Alpes, et qui ont décrit la protogine, se sont attachés à faire ressortir combien elle était variée dans son aspect, ainsi que dans sa composition minéralogique; c'est ce que mettent bien en lumière les écrits de Saussure (2), de Brochant de Villiers (3), d'Aubuisson de Voisins (4), et, plus récemment encore, ceux de MM. E. de Beaumont, Fournet (5), Necker (6), A. Favre, Boué, de Sismonda, et surtout ceux de MM. Scipion Gras et Studer.

En étudiant les nombreuses variétés de protogine qui se trouvent dans les Alpes, on reconnaît qu'on peut les rap-

---

(1) *Annales des Mines.*

(2) De Saussure, §§ 133, 604, 659, 661, 662, 664, 665, 676, 1679, 1987, 1996, 1691 et 2143.

(3) *Annales des Mines*, tome IV, page 283.

(4) *Journal des Mines*, tome XXIX.

(5) Fournet, *Géologie de la partie des Alpes entre le Valais et l'Oisans* (Neues Jahrbuch de Léonhard, 1846, 3e livraison).

(6) Necker, *Études géologiques dans les Alpes*; pages 230.

porter à deux types principaux, en relation avec leur structure, et distinguer celles qui ont une structure granitique et celles qui ont une structure schisteuse; ces différences dans la structure correspondent, en effet, à des différences importantes dans la composition minéralogique que l'on peut résumer ainsi :

Les protogines à structure granitique présentent une cristallisation très-nette et bien développée; le quartz est abondant et hyalin; l'orthose est en cristaux translucides et éclatants; il y a beaucoup d'oligoclase relativement aux proportions de ce minéral, qui se trouvent ordinairement dans la roche; il y a généralement du mica, mais peu de talc; enfin, elles paraissent se trouver dans le centre de la formation, et quelquefois même dans les parties les plus élevées de la chaîne des Alpes.

Les protogines à structure schisteuse présentent, au contraire, une cristallisation peu nette ou même confuse: le quartz est peu abondant, et quelquefois il manque tout à fait; il est en petits grains agglomérés l'un à l'autre; l'orthose est opaque, les arêtes de ses cristaux ne sont pas vives; l'oligoclase est fortement pénétré par le talc, ou bien ne s'observe plus; le mica a moins d'éclat et une couleur moins foncée; il est en lamelles cristallines peu nettes; le talc est beaucoup plus abondant; enfin, elles se trouvent principalement sur le flanc des hautes chaînes et à leur pied, ou, du moins, à la périphérie.

Les différences minéralogiques complexes qui viennent d'être signalées dans la protogine, lorsqu'on passe de la variété granitique à la variété schisteuse, correspondent, du reste, à des variations assez simples dans la composition chimique; car leur principal caractère est de donner lieu à une diminution dans sa teneur en silice, et à une augmentation dans sa teneur en fer et en magnésie: or, en ayant égard seulement à la teneur en silice, on voit qu'elle est la plus grande au [illegible] lu Mont-Blanc, et qu'elle diminue successivement [illegible] 'u fond de la Mer-de-Glace et à l'aiguille du D[illegible] 's échantillons nos I, II, III

montre d'ailleurs que les caractères par lesquels la structure appelée granitique a été définie, sont très-développés dans le n° I, qu'ils le sont moins dans le n° II, et que le n° III commence déjà à présenter les caractères de la structure schisteuse.

La différence entre la teneur en silice pour ces trois protogines est seulement de 3 à 4 p. 100; mais si l'on considère quelques variétés schisteuses bien caractérisées, qui sont principalement formées d'orthoses et de talc, et dans lesquelles le quartz a presque disparu, leur teneur en silice sera inférieure à celle de l'orthose, et, par conséquent, elle pourra présenter avec la protogine du sommet une différence qui, dans quelques cas, sera environ de 10 p. 100. Il est donc établi par l'analyse que la netteté dans la cristallisation ou dans les caractères minéralogiques de la protogine augmente ou diminue avec la teneur en silice de la roche; et quand on passe de la protogine du sommet du Mont-Blanc ayant la structure granitique bien développée, à la protogine à structure schisteuse, formée principalement d'orthose et de talc, qui se trouve aux limites de la formation, la teneur en silice peut diminuer graduellement de 10 pour 100.

Des recherches entreprises sur la composition des granites et des syénites des Vosges m'ont conduit à peu près aux mêmes résultats; et lorsque ces roches ne sont pas au contact d'un terrain de grès, leur richesse en silice va généralement en diminuant du centre à la périphérie.

En résumant ce qui précède, on voit que la protogine est une roche granitoïde bien caractérisée, dont les éléments principaux sont le quartz, deux feldspaths, dont l'un est de l'orthose, et l'autre de l'oligoclase, un mica à deux axes très-riche en fer, et une variété de talc; elle diffère des granites ordinaires à deux feldspaths, par la composition de son mica, et surtout par la présence du talc. Ce dernier minéral se rencontre aussi par accident et en petite quantité dans certaines parties des granites; mais, dans la protogine, l'accident se serait étendu à peu près à toute la formation, et le talc se serait développé en grande quantité.

---

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — NOVEMBRE 1848.

| JOURS. | 9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | MIDI. Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | 3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | 9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | THERMOMÈTR. Maxim. | Minim. | ÉTAT DU CIEL A MIDI. | VENTS à MIDI. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 748,55 | +10,4 | | 748,03 | +12,6 | | 746,87 | +11,5 | | 747,38 | + 9,4 | | +12,7 | + 7,4 | Nuageux............ | S. |
| 2 | 751,58 | + 8,6 | | 752,84 | +10,0 | | 752,92 | +10,7 | | 754,57 | + 8,7 | | +11,5 | + 7,9 | Quelques nuages..... | O. |
| 3 | 753,30 | + 9,0 | | 752,12 | +11,3 | | 750,61 | +10,6 | | 745,63 | + 8,4 | | +11,9 | + 6,1 | Très-nuageux........ | S. |
| 4 | 742,16 | + 8,0 | | 742,87 | + 8,2 | | 744,74 | + 5,4 | | 749,66 | + 2,6 | | + 8,4 | + 7,9 | Éclaircies............ | O. |
| 5 | 764,28 | + 2,2 | | 734,47 | + 5,0 | | 753,95 | + 5,9 | | 750,68 | + 6,3 | | + 6,4 | + 0,9 | Beau............ | O. |
| 6 | 751,53 | + 9,2 | | 752,18 | +10,3 | | 751,86 | +10,5 | | 751,60 | + 9,4 | | +10,7 | + 6,7 | Couvert............ | O. S. O. |
| 7 | 749,20 | + 9,0 | | 749,25 | +11,1 | | 750,13 | + 8,0 | | 752,79 | + 4,8 | | +11,4 | + 8,1 | Couvert............ | S. O. |
| 8 | 757,06 | + 3,6 | | 757,67 | + 5,7 | | 737,70 | + 7,6 | | 759,00 | + 3,0 | | + 7,8 | + 2,2 | Beau............ | N. O. |
| 9 | 759,89 | + 3,2 | | 759,94 | + 5,2 | | 760,09 | + 6,0 | | 761,39 | + 3,4 | | + 6,4 | + 2,2 | Nuageux............ | N. |
| 10 | 761,25 | + 2,0 | | 760,79 | + 4,7 | | 760,92 | + 5,0 | | 761,58 | + 1,6 | | + 5,4 | + 1,3 | Beau............ | N. E. fort. |
| 11 | 760,19 | + 1,2 | | 739,61 | + 2,5 | | 759,45 | + 2,9 | | 760,76 | + 2,8 | | + 3,1 | + 1,2 | Couvert............ | N. fort. |
| 12 | 762,95 | + 1,1 | | 763,73 | + 1,6 | | 763,85 | + 1,6 | | 765,47 | + 1,7 | | + 1,7 | + 0,4 | Couvert............ | N. |
| 13 | 767,01 | + 1,4 | | 767,10 | + 3,9 | | 767,17 | + 5,2 | | 767,20 | + 4,9 | | + 5,6 | 0,0 | Très-nuageux........ | N. |
| 14 | 764,50 | + 5,6 | | 764,13 | + 8,8 | | 764,00 | + 9,2 | | 765,33 | + 4,2 | | + 9,7 | + 3,6 | Nuageux............ | O. N. O. |
| 15 | 767,70 | + 3,0 | | 767,86 | + 5,5 | | 767,72 | + 6,6 | | 768,52 | + 3,9 | | + 6,7 | + 2,2 | Couvert............ | O. N. O. |
| 16 | 767,45 | + 2,9 | | 767,08 | + 6,2 | | 766,53 | + 6,2 | | 767,01 | + 3,0 | | + 6,6 | + 1,2 | Quelques nuages...... | O. N. O. |
| 17 | 765,03 | + 4,5 | | 762,83 | + 7,8 | | 760,91 | + 9,2 | | 757,96 | + 8,1 | | + 9,8 | + 2,4 | Couvert............ | S. O. |
| 18 | 754,83 | + 9,0 | | 753,24 | +10,2 | | 750,09 | +10,4 | | 749,07 | + 8,9 | | +10,4 | + 8,2 | Quelques goutt. de pl. | O. S. O. |
| 19 | 752,36 | + 6,7 | | 754,50 | + 8,6 | | 757,10 | + 8,2 | | 761,78 | + 3,0 | | + 9,2 | + 6,0 | Nuageux............ | N. O. |
| 20 | 762.44 | + 2,6 | | 761,55 | + 8,0 | | 759,88 | + 8,8 | | 757,80 | + 7,7 | | + 8,8 | + 0,9 | Nuageux............ | S. S. O. |
| 21 | 755,09 | + 7,6 | | 754,67 | + 8,4 | | 733,43 | + 9,5 | | 751,77 | + 8,2 | | + 9,7 | + 6,0 | Couvert............ | S. |
| 22 | 746,06 | + 3,6 | | 744,15 | + 9,7 | | 742,59 | +12,2 | | 741,43 | + 9,9 | | +12,4 | + 3,3 | Voilé............ | S. E. |
| 23 | 739,43 | + 9,6 | | 740,41 | +10,0 | | 740,56 | + 9,4 | | 742,60 | + 8,1 | | +10,5 | + 9,4 | Couvert............ | S. |
| 24 | 748,41 | + 5,8 | | 749,61 | + 7,6 | | 750,91 | + 7,6 | | 755,46 | + 6,8 | | + 7,7 | + 5,1 | Couvert............ | S. |
| 25 | 762,23 | + 3,3 | | 762,65 | + 6,9 | | 762,65 | + 7,0 | | 763,07 | + 4,0 | | + 7,2 | + 3,1 | Beau............ | O. |
| 26 | 761,53 | + 4,2 | | 760,48 | + 5,6 | | 759,67 | + 6,7 | | 759,08 | + 7,6 | | + 7,6 | + 2,7 | Pluie............ | S. |
| 27 | 754,02 | +12,0 | | 755,43 | +11,2 | | 757,17 | +10,6 | | 762,02 | + 6,9 | | +12,6 | + 7,6 | Couvert............ | O. N. O. |
| 28 | 765,34 | + 3,9 | | 765,14 | + 7,1 | | 764,32 | + 9,1 | | 764,00 | + 8,8 | | + 9,3 | + 2,9 | Couvert............ | S. O. |
| 29 | 762,89 | + 9,6 | | 762,28 | +11,5 | | 760,18 | +11,2 | | 759,71 | +10,0 | | +11,6 | + 8,3 | Couvert............ | S. O. |
| 30 | 757,73 | +10,3 | | 758,41 | +10,9 | | 757,63 | + 9,6 | | 756,41 | + 6,1 | | +10,9 | + 9,1 | Quelques nuages...... | O. |
| 1 | 752,88 | + 6,5 | | 753,02 | + 8,4 | | 752,98 | + 8,1 | | 753,43 | + 5,8 | | + 9,3 | + 5,1 | ... Moy. du 1er au 10 | Pluie en cent. |
| 2 | 762,45 | + 3,8 | | 762,16 | + 6,3 | | 761,67 | + 6,8 | | 762,09 | + 4,8 | | + 7,2 | + 2,6 | ... Moy. du 11 au 20 | Cour. 3,760 |
| 3 | 755,27 | + 7,0 | | 755,32 | + 8,9 | | 754,91 | + 9,3 | | 755,56 | + 7,6 | | +10,0 | + 5,8 | ... Moy. du 21 au 30 | Terr. 3,318 |
| | 756,87 | + 5,8 | | 756,83 | + 7,9 | | 756,82 | + 8,1 | | 757,03 | + 6,1 | | + 8,8 | + 4,6 | ... Moyenne du mois...... + | 6°,6 |

# MÉMOIRE SUR LA STATIQUE CHIMIQUE DU CORPS HUMAIN;

PAR M. BARRAL.

---

## *Objet de ce Mémoire.*

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont été entreprises dans le but de déterminer les quantités de chlorures de sodium qui se trouvent dans les diverses évacuations humaines, et d'établir leur rapport avec la quantité de sel ingéré. La méthode qu'il nous fallait suivre pour obtenir le résultat que nous voulions atteindre, exigeant que nous fissions l'analyse de tous les aliments et des déjections principales, nous n'avons pas cru devoir borner les conclusions de nos recherches à la question que nous nous étions d'abord posée.

Nos expériences, en effet, quoique ayant eu un but spécial, sont de nature à donner l'expression exacte de la statique du corps humain, du moins dans les circonstances particulières où elles ont été exécutées. De nombreuses recherches ayant été faites sur ce sujet important depuis deux siècles, c'est-à-dire dès l'origine de l'emploi de la balance dans les recherches physiques, notre premier soin a été d'établir avec exactitude l'état de la science à l'égard de la question que nous nous sommes trouvé amené à étudier. Cette question peut se poser en ces termes : *Connaissant la quotité et la composition élémentaire des aliments, tant solides que liquides, ingérés chaque jour, établir la quotité et la composition élémentaire des évacuations, transpirations et excrétions diverses, de manière à pouvoir poser l'équation des gains et des pertes du corps humain.* Ce problème de statique chimique et physiologique prendrait une grande extension, s'il s'agissait de suivre toutes les transformations de la matière alimentaire à travers l'organisme. Supprimant les intermédiaires, nous ne considérons ici que

les termes extrêmes, à savoir les matériaux et les produits de la nutrition. Examinons historiquement les essais qui ont été tentés jusqu'à ce jour pour arriver à la connaissance des données si variées d'un problème jugé en tout temps digne de l'attention des philosophes. Quels sont les points suffisamment éclaircis? Que reste-t-il à faire pour que la question soit complétement résolue ?

*Historique des recherches sur la statique du corps humain.*

Les recherches qui sont de nature à jeter quelque jour sur l'entretien de la vie chez l'homme et chez les animaux peuvent se diviser en trois classes principales : 1° étude des aliments ; 2° étude des produits gazeux liquides ou solides de l'acte vital ; 3° phénomènes qui s'accomplissent pendant l'assimilation des aliments et la mutation continue des tissus. C'est en décrivant et en appréciant ces derniers phénomènes dans leurs manifestations extérieures plutôt que dans leur liaison intime, que les expérimentateurs ont jeté les fondements de la biologie. Les sciences positives étaient trop peu avancées pour qu'il fût possible d'aborder de suite les deux autres ordres d'études.

Des observations peu précises, obscurcies par des idées préconçues, ont marqué les premiers pas de la science. L'empirisme tenait magistralement la place de faits bien établis, lorsque Sanctorius (1) réduisit au calcul, pour la première fois, par des pesées directes, la transpiration insensible du corps humain, et en compara la quantité à celle des déjections grossières. Dodart (2) en France, et Keill (3) en Angleterre, suivirent l'illustre médecin de Pa-

---

(1) *Voyez* SANCTORII *De staticâ medicinâ aphorismorum sectiones, cum comentario Listevi*, 1703 ; in-12.

(2) *Histoire de l'Académie des Sciences*, tome II, page 276 ; 1696.

(3) SANCTORII *De staticâ medicinâ aphorismorum sectionibus septem distinctorum explanatio physico-medica; cui statica medicina tum gallica* D. Dodart, *tum britannica* Cl [illegible] *notis aucta*. Auctore P. NOQUEZ ; *Parisiis*, 1725, in-8°.

doue dans la voie expérimentale qu'il avait ouverte, en cherchant dans la balance la démonstration des pertes incessantes que fait l'organisme. La continuité des observations fait le principal mérite de ces patientes recherches. Sanctorius vivait, pour ainsi dire, dans le plateau de sa balance, et Dodart consacra trente-trois années de son existence à chercher les variations que subit la somme des transpirations aux différentes époques de la vie et aux diverses heures du jour. La connaissance de cette somme n'était qu'un premier renseignement qui n'aurait pas jeté une grande lumière sur les fonctions de la vie, si l'on n'en avait distingué bientôt ce qui est dû particulièremont à la respiration.

Ce n'est qu'après l'invention de la physique pneumatique que l'on commença à avoir quelques notions ayant un fondement de vérité sur la respiration. Des travaux de Fabricius d'Aquapendente, Mayow (1), Drebbel, Boyle (2), Swammerdamm (3), Malpighi, Bellini, Jean Bernoulli (4), Frédéric Hoffmann (5), il résulte seulement que l'air introduit dans les poumons enlève quelque chose au sang, et qu'une portion de l'air seulement est propre à produire ce résultat. Hales (6) ne peut tirer de ses nombreuses expériences

---

(1) *Tractacus quinque medico-physici, quorum primus agit de sale nitro et spiritu nitro-aero; secundus de respiratione, etc.;* Studio John Mayow. *Oxonii,* 1674. — Dans cet ouvrage, Jean Mayow s'exprime ainsi : « L'air » perd, par la respiration des animaux comme par la combustion, de sa » force élastique; et il faut croire que les animaux, tout comme le feu, » enlèvent à l'air des particules du même genre. »

(2) De 1668 à 1678, Boyle a fait plusieurs centaines d'expériences sur un grand nombre d'animaux de différentes races, dans le but d'isoler la portion de l'air qui est éminemment respirable (*Physico-mechanical experiments*).

(3) *Tractatus physico-anatomico-medicus de respiratione usuque pulmonum* 1667 et 1679.

(4) *Dissertatio de effervescentia et fermentatione.* 1690.

(5) *Observations et dissertations physico-médicales et chimiques.* 1708.

(6) *Statique des végétaux et des animaux.* Londres, 1727. *Voyez* notamment expérience 110 de la Statique des végétaux, et expérience 13 de celle des animaux.

d'autre conséquence que celle-ci : *L'air inspiré se perd pour une portion dans le sang*, mais il *y* a encore *bien des ténèbres sur l'usage dont il peut être*. Les fausses idées introduites dans la science par la théorie de Stahl sur le prétendu rôle du phlogistique n'étaient point de nature à dissiper ces ténèbres. On en resta, pendant tout le XVIII[e] siècle, aux opinions générales développées par Nicolas Lefebvre dans son *Traité de Chimie*, à savoir « que l'air ne se borne pas, dans l'acte de la respiration, à rafraîchir le poumon, mais qu'il y exerce une véritable réaction sur le sang par le moyen de l'*esprit universel* qui en subtilise et volatilise toutes les superfluités (1). » Priesley (2), ayant découvert l'oxygène, fit bien voir que c'est à ce gaz, *air déphlogistiqué*, que l'air atmosphérique doit sa propriété d'entretenir la vie; mais il pensait simplement que la respiration des animaux avait la propriété de phlogistiquer l'air, comme la calcination des métaux, la fermentation, la putréfaction.

C'est à Lavoisier (3) qu'il faut faire remonter la gloire d'avoir découvert que l'oxygène de l'air inspiré était, dans l'air expiré, remplacé par de l'acide carbonique. Dès ce moment, on comprit qu'il ne serait possible de jeter quelque jour sur les mystères de l'entretien de la vie animale, qu'en étudiant attentivement tous les produits de la respiration et de la digestion. Lavoisier ne tarda pas d'ailleurs à dissiper toutes les ténèbres en établissant la proposition suivante (4) : « La conservation de la chaleur animale est » due, au moins en grande partie, à la chaleur que produit

---

(1) *Leçons de philosophie chimique*; par M. Dumas, page 57.

(2) *Experiments and observations on differents kinds of air*. Londres, tome I, 1774; tome II, 1775; tome III, 1777; traduction en français, par Gibelin en 1777.

(3) *Expériences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leurs poumons* (Mémoires de l'Académie des Sciences; année 1777, page 185).

(4) *Mémoire s[illegible] l[illegible] [illegible]ur*, par Lavoisier et Laplace (Mémoires de l'Académie des Sci[illegible] [illegible]o, page 355).

» la combinaison de l'air pur respiré par les animaux, » avec la base de l'air fixe que le sang lui fournit. » La question était embrassée dans son ensemble par le génie du grand chimiste. L'oxygène de l'air se combine avec le carbone du sang, et il se dégage de l'acide carbonique en même temps que de la chaleur. La quantité de l'acide carbonique exhalé étant dosée, Lavoisier (1) constate que le volume de ce gaz est toujours moins considérable que le volume de l'oxygène altéré, et, qu'en conséquence, une portion de cet oxygène se combine avec l'hydrogène du sang et forme de l'eau. Cette eau se joint à celle des aliments pour s'exhaler, soit avec l'air expiré, soit par la transpiration cutanée (2), soit enfin, par les déjections et les diverses humeurs. Ainsi, le phénomène de la respiration se relie à tous les phénomènes vitaux; il est en rapport direct avec l'alimentation qui fournit les éléments de la combustion, dont les poumons sont, en quelque sorte, le foyer.

Bien des détails sans doute restent encore à harmoniser dans cet ensemble; cependant il présente désormais l'aspect d'un édifice indestructible que les âges futurs ne pourront plus que perfectionner, bien différent en cela des autres monuments de l'homme, dont le temps emporte à chaque instant quelques débris. En effet, ce sont des faits qui sont constatés avec soin, et se trouvent enchaînés les uns aux autres par une observation sévère, sans que l'imagination ait pris aucune part à leur coordination. Aussi, dans le cercle décrit par Lavoisier, vont rentrer désormais toutes les recherches qui auront pour but de rendre compte des phéno-

---

(1) *Mémoires sur la respiration des animaux*, par Lavoisier et Armand Séguin (Mémoires de l'Académie des Sciences, année 1789; *Annales de Chimie*, tome XCI).

(2) *Mémoires sur la transpiration*, par Lavoisier et Armand Séguin (Mémoires de l'Académie des Sciences, année 1790, et Annales de Chimie, tome XC).

mènes nombreux qui se passent dans l'entretien de la vie des êtres organisés.

Pour établir les faits généraux dont nous venons de retracer la découverte, Lavoisier et Séguin se sont servis d'animaux divers, et ils ont pu analyser directement les produits gazeux de la respiration. Quand il s'est agi d'en faire l'application à l'homme, et de trouver les rapports numériques des différentes pertes du corps, ils ont eu recours à des expériences statiques longtemps prolongées et extrêmement nombreuses, faites à la manière de celles de Sanctorius. Mais au lieu de n'indiquer qu'un seul rapport entre la masse des pertes du corps et la masse des aliments, comme celles de Sanctorius, les nouvelles expériences fractionnaient le problème en donnant plusieurs rapports relatifs à l'acide carbonique exhalé, à l'eau de transpiration pulmonaire, à l'eau de transpiration cutanée, aux aliments solides, aux aliments liquides, aux évacuations également solides et liquides. Mais tous ces résultats ne concernaient encore que les quantités ; il restait à faire connaître la nature des produits dosés quantitativement seulement, à peu d'exceptions près. Cette manière d'envisager la question exigeait la création de nouveaux procédés d'analyse chimique ; aussi, les successeurs de Lavoisier ont dû continuer et étendre ses recherches dans la voie de l'appréciation qualitative en même temps que quantitative.

La production de l'acide carbonique dans l'acte de la respiration a été étudiée de nouveau et vérifiée pour tous les animaux par Menziez (1), Davy (2), Spallanzani (3), Allen et Pépys (4), MM. de Humboldt et Provençal (5),

---

(1) *Annales de Chimie*, tome VIII.

(2) *Research. chim. and philos. chiefly concerning nitrons oxide or dephlogisticated air and its resp.* London, 1800.

(3) *Mémoires sur la respiration*, traduits par Sennebier. Genève, 1803.

(4) *Philos. Tra*

(5) *Mémoires* *ucil*, tome II, 1809.

Prout (1), Legallois (2), Dulong (3), M. Despretz (4), Edwards (5), M. Dumas (6), MM. Andral et Gavarret (7), MM. Scharling et Hannover (8), M. Marchand (9), MM. Valentin et Brunner (10), M. Vierordt (11), M. Letellier (12), MM. Regnault et Reiset (13).

Dans ces nombreuses et belles recherches, les produits de la respiration ont été examinés, tant sous le rapport des quantités d'acide carbonique et d'eau exhalés, que sous celui de la quantité d'oxygène absorbé, et de la relation que ces deux phénomènes doivent avoir avec l'entretien de la chaleur animale. La question de l'exhalation de l'azote a été mise également à peu près hors de doute, quoique quelques physiciens aient pensé pouvoir nier ce phénomène; il est resté, du moins comme très-probable, qu'il se fait un échange continuel entre l'azote de l'atmosphère, celui des aliments, et enfin celui de l'organisme. L'eau perdue tant par la respiration que par la transpiration insensible de la peau, et par la sueur, n'a pas non plus échappé à l'attention des observateurs, qui ont eu soin de chercher le rapport qu'elle doit avoir avec l'eau des urines, ainsi que

---

(1) *Thompson's Ann. of philos.*, II, 1814.

(2) *Mémoire sur la chaleur animale* (Annales de Chimie et de Physique, tome IV, 1817).

(3) *Mémoire sur la chaleur animale,* lu à l'Académie des Sciences en 1822 (Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome I).

(4) *Recherches sur les causes de la chaleur animale,* 1823 (Annales de Chimie et de Physique, tome XXVII).

(5) *De l'influence des agents physiques sur la vie;* 1824.

(6) *Essai de Statique chimique des êtres organisés,* document IX.

(7) *Recherches sur la quantité d'acide carbonique exhalé par le poumon dans l'espèce humaine* (Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. VIII, 1843).

(8) *Annales de Wohler et Liebig,* 45.

(9) *Journal d'Erdmann et Marchand,* 33.

(10) *Roser und Wunderlich's medicinischer vierteljahrsschrift.* Stuttgard, 1843.

(11) *Wagner's Handwœrterbuch der Physiologie,* Bd. 11, 1845.

(12) *Annales de Chimie et de Physique,* e série, tome XIII, page 478.

(13) *Sur la respiration d s animaux* (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1848, tome XXVI).

l'influence qu'elle peut exercer sur l'air ambiant en s'échappant en même temps peut-être, que de l'azote et de l'acide carbonique. Aux auteurs que nous avons déjà cités, il faut joindre, comme ayant étudié particulièrement cette partie de la statique des animaux : Rye (1), Lining (2), Robinson, Home, Stark, Cruishank, Abernethy (3), Anselmino (4), Piutti, Simon (5), M. Thenard (6), Berzelius (7), Dalton (8), Hallmann (9), M. Colard de Martigny (10).

Si l'exhalation de l'azote par la transpiration insensible a pu être contestée, il ne reste aucun doute sur la quantité assez considérable de ce gaz qui s'échappe chaque jour du corps des animaux à l'état d'urée dans les urines. Les recherches de M. Lecanu (11) ont complétement résolu cette question, sans établir de lien, toutefois, entre l'azote des aliments et l'azote ainsi rejeté de l'organisme. Cette remarque est d'ailleurs applicable à toutes les observations faites jusqu'à ce jour, concernant la statique humaine; on a étudié isolément les différentes pertes du corps, sans les comparer aux gains, sauf cependant pour la quantité d'eau que Lavoisier et Séguin ont eu soin de séparer quelquefois de la masse du bol alimentaire. Les expérimentateurs anciens distinguaient les aliments en solides et liquides; mais une telle division n'indiquait absolument rien sur leur richesse en carbone, hydrogène ou azote; ces éléments se trouvent indifféremment, soit dans les aliments solides, soit dans les

---

(1) ROGER'S *Essay on epidemie diseases*. Dublin, 1734.
(2) *Philos. Transact.*, 1742, 1743.
(3) *Chirurg. and physical. Versuche*. Leipsick, 1795.
(4) TIEDEMANN *Zeitschrifft*, tome II, page 321.
(5) F. SIMON *Handbuch der Angewandten medicinischen chemie*, t. II, p. 332.
(6) *Mémoire sur la sueur* (Annales de Chimie, tome LIX, page 262).
(7) *Traité de Chimie*, tome VII, page 324.
(8) MULLER'S *Physiologie, dritte Auflage*, page 577.
(9) *Medicin Vereinszeitung*, 1843, n° 38.
(10) *Journal d*[illegible] de M. Magendie, tome XI.
(11) *Journal* [illegible]me XVII, page 649, et t. XXV, p. 681.

aliments liquides. M. Boussingault, dans ses nombreuses expériences sur les animaux, a seul suivi une méthode différente, en déterminant directement, par l'analyse élémentaire, la composition de la nourriture prise et celle des produits rendus par le cheval (1), la vache (2) et la tourterelle (3).

Une expérience du même genre a été faite pour la race chevaline par M. Valentin (4). Il est juste, cependant, d'ajouter que, relativement à l'homme, M. Liebig (5) a essayé de résoudre la question qui nous occupe, par la même voie; mais cet habile chimiste s'est contenté de faire peser pendant un mois les *principaux* aliments d'une compagnie de la garde grand-ducale de Hesse-Darmstadt, en regardant les aliments *secondaires* comme équivalant approximativement aux excréments et à l'urine, du moins pour la teneur en carbone. M. Liebig a fait des évaluations analogues sur la nourriture d'une famille composée de cinq personnes, et sur celle des prisonniers de Giessen et de Marienschloss. Mais cette application de la méthode de M. Boussingault est trop imparfaite pour qu'on puisse en laisser les résultats s'asseoir définitivement, et sans conteste, dans la science.

*Méthode d'expérience.*

Nous avons suivi, dans les cinq expériences qui font l'objet de ce Mémoire, la méthode d'analyse directe des aliments et des évacuations, tant solides que liquides. Il manque évidemment à nos recherches d'avoir simultanément analysé les produits de la transpiration pulmonaire

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXI, page 113.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tomes LXXI, page 128.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XIX, page 73; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, page 433.

(4) *Handwœrterbuch der Physiologie, von Rudolph Wagner*, page 384.

(5) *Chimie organique appliquée à la physiologie animale*, pages 39 et 294

et cutanée, et dosé la quantité d'air employée par la respiration. Nous tâcherons, dans des expériences postérieures, d'embrasser ainsi, dans tout son ensemble, le problème de la statique du corps. Nous avons pensé pouvoir, cependant, présenter dès maintenant les résultats de nos recherches jusqu'à ce jour, parce qu'ils nous ont semblé avoir quelque importance désormais acquise, et parce que d'ailleurs leur continuation durant de longues années et leur variation multipliée étant nécessaires pour former un ensemble définitif, nous avons dû commencer par poser les bases du travail auquel nous nous sommes voué.

Nous avons expérimenté deux fois sur nous-même, en hiver et en été, et une fois sur un petit garçon, sur un vieillard et sur une femme. La durée de chaque expérience a été de cinq jours, ce terme nous ayant paru, par des essais préparatoires, donner des résultats qui se confondent avec la moyenne d'un plus grand nombre de jours.

Dans les tableaux qui résument nos expériences figurent, comme résultats immédiats, ces quatre données : eau, matière organique, chlore, sels minéraux fixes, de tous les aliments et des évacuations. Nous donnons ensuite le détail de la composition élémentaire de la matière organique en carbone, hydrogène, azote et oxygène. Pour chacune de nos cinq expériences, nous présentons ainsi deux genres de tableaux : l'un relatif aux quantités quotidiennes considérées en bloc des matières ingérées et évacuées; l'autre analytique, relatif aux détails des aliments ou des évacuations pour la durée de cinq jours. Nous en concluons ensuite la statique complète de la vie dans chacun des cas examinés.

Comme nous l'avons dit au commencement de ce Mémoire, nous avions eu d'abord en vue d'examiner le rôle du sel dans l'économie humaine. En conséquence, nous avons dosé avec soin le chlore, tant des aliments que des évacuations. Dans ce but, la totalité de l'urine et des excréments, et d[illegible]s de tous les aliments ingérés ont

*Tableau analytique de la consommation des cinq jours.*

| NOMS DES ALIMENTS. | EAU. | MATIÈRE organique sèche à 110 degrés. | CHLORE. | SELS minéraux fixes. | QUOTITÉ des aliments ingérés. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain................ | 633,417 | 1245,357 | 2,940 | 42,286 | 1924 |
| Bœuf................ | 895,411 | 333,535 | 0,109 | 38,945 | 1298 |
| Veau................ | 512,470 | 216,396 | 0,036 | 19,098 | 748 |
| Pommes de terre..... | 291,687 | 105,936 | 0,160 | 3,217 | 401 |
| Haricots............ | 62,647 | 230,039 | 0,197 | 9,117 | 302 |
| Carottes............ | 116,838 | 6,235 | 0,037 | 0,890 | 124 |
| Oignons............. | 55,201 | 6,380 | traces. | 0,419 | 62 |
| Farine de froment..... | 1,301 | 8,286 | traces. | 0,413 | 10 |
| Beurre.............. | 13,663 | 269,755 | 0,042 | 0,540 | 284 |
| Fromage de Gruyère... | 34,300 | 93,011 | 0,401 | 4,288 | 132 |
| Lait................ | 1100,017 | 106,289 | 0,739 | 4,955 | 1,212 |
| Café................ | 955,913 | 22,696 | 0,069 | 4,322 | 983 |
| Vinaigre............ | 19,601 | 0,366 | 0,001 | 0,032 | 20 |
| Moutarde............ | 36,700 | 7,920 | 0,462 | 0,918 | 46 |
| Chlorure de sodium (1). | " | " | 33,785 | 22,215 | 56 |
| Sucre............... | " | 542,000 | " | " | 542 |
| Eau de Seine......... | 2011,789 | 0,070 | 0,019 | 0,122 | 2,012 |
| Vin (2)............. | 2178,749 | 336,662 | 0,071 | 4,518 | 2,520 |
| Eau-de-vie.......... | 54,257 | 54,716 | " | 0,027 | 109 |
| Eau distillée (3)....... | 1019,000 | " | " | " | 1,019 |
| Totaux....... | 9992,961 | 3585,649 | 39,068 | 156,322 | 13,774 |
| Moyennes par jour..... | 1998,592 | 717,130 | 7,814 | 31,264 | 2,755 |

(1) Sel d'assaisonnement ajouté directement aux aliments.

(2) Pour le vin et l'eau-de-vie, l'alcool a été compté comme faisant partie de la matière organique supposée desséchée.

(3) Pour faire cuire les aliments et remplacer l'eau d'évaporation, on s'est toujours servi d'eau distillée, l'eau ordinaire devant introduire une quantité de sel dont il eût été difficile de tenir compte.

*Tableau analytique des évacuations de cinq jours.*

| ÉVACUATIONS. | EAU. | MATIÈRE organique sèche. | CHLORE. | SELS minéraux fixes. | QUOTITÉ des évacuations. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine........ | [illegible],200 | 185,194 | 24,806 | 47,80 | 5615 |
| Excréments... | [illegible] | 146,929 | 0,319 | 29,132 | 708 |
| Totaux. | [illegible] | 332,123 | 25,125 | 76,932 | 6323 |
| Moyennes par [illegible] | [illegible] | 66,425 | 5,025 | 15,386 | 1265 |

*Composition élémentaire de la matière organique des aliments.*

| NOMS DES ALIMENTS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain et farine... | 586,329 | 84,115 | 30,087 | 553,112 | 1253,643 |
| Viande......... | 295,623 | 43,390 | 85,974 | 124,944 | 549,931 |
| Pommes de terre. | 49,176 | 6,468 | 1,695 | 48,597 | 105,936 |
| Haricots........ | 107,041 | 16,347 | 9,892 | 96,759 | 230,039 |
| *Varia* (1)........ | 21,529 | 2,489 | 0,742 | 18,907 | 43,667 |
| Sucre........... | 228,453 | 34,851 | " | 278,696 | 542,000 |
| Vin et eau-de-vie. | 206,139 | 50,488 | " | 134,751 | 391,378 |
| Lait............ | 60,585 | 8,716 | 4,677 | 32,311 | 106,289 |
| Beurre.......... | 213,106 | 30,752 | " | 25,897 | 269,755 |
| Fromage........ | 62,968 | 8,650 | 6,697 | 14,696 | 93,011 |
| Totaux...... | 1830,949 | 286,266 | 139,764 | 1328,670 | 3,585,649 |
| Moyennes par jour. | 366,189 | 57,253 | 27,953 | 265,734 | 717,129 |

(1) Sous cette dénomination VARIA, nous avons compris la matière organique sèche des oignons, des carottes, du vinaigre, de la moutarde, de l'eau de Seine et du café, substances qui ne figuraient qu'en petite quantité dans l'alimentation et pour lesquelles nous avons admis une composition moyenne entre toutes les compositions d'aliments végétaux connus.

*Composition élémentaire de la matière organique des évacuations.*

| ÉVACUATIONS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine.............. | 75,744 | 15,186 | 54,262 | 40,002 | 185,194 |
| Excréments......... | 76,536 | 11,637 | 14,046 | 44,710 | 146,929 |
| Totaux....... | 152,280 | 26,823 | 68,308 | 84,712 | 332,123 |
| Moyennes par jour.. | 30,456 | 5,364 | 13,661 | 16,944 | 66,425 |

*Tableau de la statique humaine en vingt-quatre heures d'après cette première expérience.*

| | EAU. | SELS minéraux. | CHLORE | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Aliments...., | 1,998,6 | 31,3 | 7,8 | 366,2 | 57,3 | 28,0 | 265,7 | 2,754,9 |
| Évacuations .. | 1,177,8 | 15,4 | 5,0 | 30,5 | 5,4 | 13,7 | 16,9 | 1,264,7 |
| Différences. | 820,8 | 15,9 | 2,8 | 335,7 | 51,9 | 14,3 | 248,8 | 1,490,2 |

Les 248$^{gr}$,8 d'oxygène qui se trouvent en excédant sur la quantité d'oxygène des excrétions exigent 31,1 d'hydrogène pour former 279,9 d'eau prédisposée à se former dans les aliments.

Il reste 20$^{gr}$,8 d'hydrogène, qui ont dû prendre à l'air inspiré 166$^{gr}$,3 d'oxygène pour former 187$^{gr}$,1 d'eau provenant de la combustion des aliments.

En conséquence, l'eau sortie par la sueur, la transpiration insensible, et diverses excrétions nasales, buccales, etc., s'est élevée à :

| | gr |
|---|---|
| Eau des aliments............... | 820,8 |
| Eau prédisposée............... | 279,9 |
| Eau de combustion pulmonaire... | 187,1 |
| Total............ | 1287,8 |

Rapport de l'eau des transpirations à l'eau des évacuations :

$$\frac{1287,8}{1177,8} = 1,991.$$

D'autre part, les 335$^{gr}$,7 de carbone qui se trouvent être entrés dans l'alimentation en excédant sur les évacuations, exigent 895$^{gr}$,2 d'oxygène pour se transformer en 1230$^{gr}$,9 d'acide carbonique par la combustion pulmonaire.

De cette façon, les transpirations s'élèvent à :

| | gr |
|---|---|
| Eau.............. | 1287,8 |
| Acide carbonique... | 1230,9 |
| Total.... | 2518,7 |

Rapport des transpirations aux évacuations :

$$\frac{2518,7}{1264,7} = 1,991.$$

Comme, d'après les expériences de MM. Dumas, Andral et Gavarret, etc., l'air sortant des poumons contient en moyenne 4 pour 100 d'acide carbonique, les 1230$^{gr}$,9 d'acide carbonique rendu par jour dans l'expérience précédente supposent 30772$^{gr}$,5 d'air contenant 23691$^{gr}$,7 d'azote. Les 14$^{gr}$,3 que nous trouvons en excédant de l'alimentation sur le ons ne sont que les 0,0006 de cette quantité.

## II. — Deuxième expérience faite sur moi.

*Tableau de la consommation et des excrétions journalières.*

| DATES. | TEMPÉRATURE moy. | PRESSION barométrique moyenne. | ALIMENTS solides. | ALIMENTS liquides | BOL alimentaire total. | URINE. | EXCRÉMENTS. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1848.** | o | mm | gr | gr | gr | gr | gr |
| 28 juillet.... | 18,75 | 760,45 | 700,0 | 1728,0 | 2428 | 1383 | 26,0 |
| 29 juillet.... | 20,05 | 759,51 | 699,0 | 1971,0 | 2670 | 775 | 139,0 |
| 30 juillet.... | 22,55 | 753,14 | 822,» | 1492,0 | 2314 | 1049 | 117,0 |
| 31 juillet.... | 21,00 | 748,11 | 603,0 | 1732,0 | 2335 | 913 | 13,0 |
| 1 août. .... | 18,55 | 750,78 | 634,0 | 1549,0 | 2183 | 1000 | 82,0 |
| Totaux... | 100,90 | 3771,99 | 3458,0 | 8472,0 | 11930 | 5120 | 377,0 |
| Moy. par jour. | 20,18 | 754,40 | 691,6 | 1694,4 | 2386 | 1024 | 75,4 |

*Tableau analytique de la consommation des cinq jours.*

| NOMS DES ALIMENTS. | EAU. | MATIÈRE organique sèche à 110 degrés. | CHLORE. | SELS minéraux fixes. | QUOTITÉ des aliments. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain.............. | 439,183 | 863,472 | 2,032 | 29,313 | 1334 |
| Bœuf bouilli........ | 186,176 | 138,474 | 0,297 | 9,053 | 334 |
| Bœuf.. ............ | 148,294 | 55,238 | 0,019 | 6,449 | 210 |
| Veau rôti .......... | 122,373 | 84,949 | 0,059 | 6,619 | 214 |
| Pommes de terre.... | 320,056 | 116,239 | 0,178 | 3,527 | 440 |
| Haricots........... | 88,577 | 325,254 | 0,278 | 12,891 | 427 |
| Beurre............. | 5,196 | 102,583 | 0,016 | 0,205 | 108 |
| Fromage de Gruyère | 51,188 | 138,814 | 0,599 | 6,399 | 197 |
| Lait .............. | 511,184 | 49,323 | 0,324 | 2,169 | 563 |
| Café. ............ | 786,121 | 12,202 | 0,031 | 2,646 | 801 |
| Moutarde. ......... | 10,372 | 2,238 | 0,131 | 0,259 | 13 |
| Bouillon de bœuf... | 928,649 | 84,156 | 5,375 | 10,820 | 1029 |
| Chlorure de sodium. | " | " | 6,638 | 4,362 | 11 |
| Sucre.............. | " | 208,000 | " | " | 208 |
| Eau de Seine....... | 2895,692 | 0,103 | 0,029 | 0,176 | 2896 |
| Vin................ | 2719,104 | 420,141 | 0,094 | 5,661 | 3145 |
| Totaux...... | 9212,165 | 2601,186 | 16,100 | 100,549 | 11930 |
| Moyennes par jour.. | 1842,433 | 520,237 | 3,220 | 20,110 | 2386 |

*Tableau analytique des évacuations des cinq jours.*

| ÉVACUATIONS. | EAU. | MATIÈRE organique. | CHLORE. | SELS minéraux. | QUOTITÉ des excrétions. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine ............ | 4890,200 | 167,752 | 18,804 | 43,244 | 5120,0 |
| Excréments........ | 274,090 | 85,302 | 0,109 | 17,499 | 377,0 |
| Totaux..... | 5164,290 | 253,054 | 18,913 | 60,743 | 5497,0 |
| Moyennes par jour. | 1032,858 | 50,611 | 3,783 | 12,148 | 1099,4 |

*Composition élémentaire de la matière organique des aliments.*

| NOMS DES ALIMENTS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain............... | 404,105 | 57,853 | 20,723 | 380,791 | 863,472 |
| Viande et bouillon.. | 196,465 | 28,699 | 56,854 | 80,799 | 362,817 |
| Pommes de terre.... | 53,354 | 7,091 | 1,860 | 53,934 | 116,239 |
| Haricots........... | 151,243 | 23,093 | 13,986 | 136,932 | 325,254 |
| *Varia*.............. | 7,170 | 0,829 | 0,247 | 6,297 | 14,543 |
| Sucre.............. | 87,672 | 13,374 | " | 106,954 | 208,000 |
| Vin ............... | 221,288 | 54,198 | " | 144,655 | 420,141 |
| Lait............... | 28,114 | 4,044 | 2,170 | 14,995 | 49,323 |
| Beurre............. | 81,041 | 11,694 | " | 9,848 | 102,583 |
| Fromage........... | 93,977 | 12,910 | 9,995 | 21,932 | 138,814 |
| Totaux........ | 1324,429 | 213,785 | 105,835 | 957,137 | 2601,186 |
| Moyennes par jour.. | 264,886 | 42,757 | 21,167 | 191,427 | 520,237 |

*Composition élémentaire de la matière organique des évacuations.*

| ÉVACUATIONS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine. ............ | 68,611 | 13,756 | 49,151 | 36,234 | 167,752 |
| Excréments........ | 44,434 | 6,756 | 6,227 | 27,885 | 85,302 |
| Totaux...... | 113,045 | 20,512 | 55,378 | 64,119 | 253,054 |
| Moyennes par jour.. | 22,609 | 4,102 | 11,076 | 12,824 | 50,611 |

*Tableau de la statique humaine en vingt-quatre heures, d'après la seconde expérience.*

| | EAU. | SELS miné-raux. | CHLORE | CARBONE. | HYDRO-GÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Aliments. . | 1842,4 | 20,1 | 3,2 | 264,9 | 42,8 | 21,2 | 191,14 | 2386,0 |
| Évacuations. | 1032,9 | 12,1 | 3,8 | 22,6 | 4,1 | 11,1 | 12,8 | 1099,4 |
| Différences . | 809,5 | 8,0 | —0,6 | 242,3 | 38,7 | 10,1 | 178,6 | 1286,6 |

Les $178^{gr},6$ d'oxygène qui, dans les aliments, se trouvent en excédant sur les évacuations, exigent $22^{gr},3$ d'hydrogène pour former $200^{gr},9$ d'eau prédisposée à se former dans les aliments.

Il reste $16^{gr},4$ d'hydrogène, qui ont dû prendre à l'air de la respiration $131^{gr},2$ d'oxygène pour former $147^{gr},6$ d'eau provenant de la combustion des aliments.

En conséquence, l'eau sortie par la sueur et les transpirations s'est élevée à :

| | gr |
|---|---|
| Eau des aliments. . . . . . . . . . . . . . . | 809,5 |
| Eau prédisposée. . . . . . . . . . . . . . . | 200,9 |
| Eau de combustion pulmonaire . . . | 147,6 |
| Total. . . . . . . . . . | 1158,0 |

Rapport de l'eau des transpirations à l'eau des évacuations :

$$\frac{1158,0}{1032,9} = 1,122.$$

D'autre part, les $242^{gr},3$ de carbone qui se trouvent être entrés dans l'alimentation en excédant sur les évacuations, exigent $646^{gr},1$ d'oxygène pour se transformer en $888^{gr},4$ d'acide carbonique par la combustion pulmonaire.

De cette façon, les transpirations s'élèvent à :

| | gr |
|---|---|
| Eau.............. | 1158,0 |
| Acide carbonique... | 888,4 |
| Total.... | 2046,4 |

Rapport des transpirations aux évacuations :

$$\frac{2046,4}{1099,4}=1,861.$$

En admettant que l'air sortant des poumons renferme 4 pour 100 d'acide carbonique, les 888gr,4 d'acide carbonique expiré par jour dans cette expérience supposent 22210 grammes d'air contenant 17099 grammes d'azote. Les 10gr,1 d'azote que nous trouvons en excédant dans l'alimentation sur les évacuations ne sont que les 0,00059 de cette quantité.

**III. — Expérience faite sur l'un de mes fils. — Age, 6 ans et 6 semaines. Poids, 15 kilogrammes.**

*Tableau de la consommation et des excrétions journalières.*

| DATES. | TEMPÉRATURE moyenn. | PRESSION barométrique moyenne. | ALIMENTS solides. | ALIMENS liquides. | BOL alimentaire. Total. | URINE. | EXCRÉMENTS. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1848.** | o | mm | gr | gr | gr | gr | gr |
| 18 février... | +3,20 | 764,98 | 512,0 | 768,0 | 1280,0 | 430,0 | 82 |
| 19 février... | 1,95 | 754,82 | 323,0 | 883,0 | 1206,0 | 326,0 | 83 |
| 20 février... | 3,50 | 741,95 | 448,0 | 1097,0 | 1545,0 | 634,0 | 61 |
| 21 février... | 4,95 | 752,94 | 458,0 | 1206,0 | 1664,0 | 830,0 | 40 |
| 22 février... | 7,55 | 744,99 | 461,0 | 825,0 | 1286,0 | 383,0 | 154 |
| Totaux.. | 21,15 | 3759,68 | 2202,0 | 4779,0 | 6981,0 | 2603,0 | 420 |
| Moy. par jour. | 4,23 | 751,94 | 440,4 | 955,8 | 1396,2 | 520,6 | 84 |

*Tableau analytique de la consommation des cinq jours.*

| NOMS DES ALIMENTS. | EAU. | MATIÈRE organique sèche à 110 degrés. | CHLORE. | SELS minéraux fixes. | QUOTITÉ des aliments ingérés. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain.................. | 233,416 | 459,918 | 1,080 | 14,586 | 709,0 |
| Bœuf.................. | 118,635 | 44,191 | 0,015 | 5,159 | 168,0 |
| Bœuf bouilli........ | 36,326 | 20,455 | 0,118 | 1,101 | 58,0 |
| Veau................ | 68,512 | 28,858 | 0,048 | 2,582 | 100,0 |
| Pommes de terre.... | 165,120 | 59,969 | 0,091 | 1,820 | 227,0 |
| Baba............... | 1,846 | 8,614 | 0,014 | 0,526 | 11,0 |
| Crème.............. | 136,907 | 58,398 | 0,024 | 1,671 | 197,0 |
| Beurre............. | 4,330 | 85,486 | 0,013 | 0,171 | 90,0 |
| Fromage de Gruyère | 17,149 | 46,506 | 0,201 | 2,144 | 66,0 |
| Bouillon de bœuf... | 598,344 | 37,613 | 5,132 | 7,911 | 649,0 |
| Lait............... | 418,263 | 44,087 | 0,173 | 2,477 | 465,0 |
| Café............... | 184,456 | 10,709 | 0,005 | 0,830 | 196,0 |
| Sucre ............ | " | 446,000 | " | " | 446,0 |
| Confitures......... | 27,756 | 106,749 | traces. | 2,495 | 137,0 |
| Sel................ | " | " | 2,426 | 1,594 | 4,0 |
| Moutarde ......... | 2,394 | 0,517 | 0,030 | 0,059 | 3,0 |
| Eau de Seine....... | 2549,730 | 0,090 | 0,026 | 0,154 | 2550,0 |
| Vin................ | 702,445 | 120,899 | 0,027 | 1,629 | 905,0 |
| Totaux........ | 5345,629 | 1579,059 | 9,423 | 46,909 | 6981,0 |
| Moyennes par jour.. | 1069,126 | 315,812 | 1,885 | 9,382 | 1396,2 |

*Tableau analytique des évacuations en cinq jours.*

| ÉVACUATIONS. | EAU. | MATIÈRE organique. | CHLORE. | SELS minéraux fixes. | QUOTITÉ des évacuations. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine. ....... .... | 2524,000 | 53,267 | 9,703 | 16,030 | 2603,0 |
| Excréments. ....... | 311,980 | 93,692 | 0,118 | 14,210 | 420,0 |
| Totaux........ | 2835,980 | 146,959 | 9,821 | 30,240 | 3023,0 |
| Moyennes par jour.. | 567,196 | 29,392 | 1,964 | 6,048 | 604,6 |

*Composition élémentaire de la matière organique des aliments.*

| NOMS DES ALIMENTS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain, baba, crème.. | 246,603 | 35,304 | 12,646 | 232,377 | 526,930 |
| Viande et bouillon.. | 71,000 | 10,371 | 20,546 | 29,200 | 131,117 |
| Pommes de terre.... | 27,526 | 3,658 | 0,959 | 27,826 | 59,969 |
| Sucre et confitures.. | 232,984 | 35,542 | " | 284,223 | 552,749 |
| Vin............... | 63,678 | 15,596 | " | 41,625 | 120,899 |
| Lait............... | 25,130 | 3,615 | 1,940 | 13,402 | 44,087 |
| Beurre............ | 67,534 | 9,745 | " | 8,207 | 85,486 |
| Fromage. ......... | 31,485 | 4,325 | 3,348 | 7,348 | 46,506 |
| *Varia*............. | 5,579 | 0,645 | 0,192 | 4,900 | 11,316 |
| Totaux....... | 771,519 | 118,801 | 39,631 | 649,108 | 1579,059 |
| Moyennes par jour.. | 154,304 | 23,760 | 7,926 | 129,822 | 315,812 |

*Composition élémentaire de la matière organique des évacuations.*

| ÉVACUATIONS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine............. | 21,786 | 4,368 | 15,607 | 11,506 | 53,267 |
| Excréments. ....... | 48,804 | 7,420 | 8,957 | 28,511 | 93,692 |
| Totaux....... | 70,590 | 11,788 | 24,564 | 40,017 | 146,959 |
| Moyennes par | 14,118 | 2,358 | 4,913 | 8,003 | 29,392 |

*Tableau de la statique humaine en vingt-quatre heures, d'après cette troisième expérience.*

| | EAU. | SELS minéraux. | CHLORE | CARBONE | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Aliments... | 1069,1 | 9,4 | 1,9 | 154,3 | 23,8 | 7,9 | 129,8 | 1396,2 |
| Évacuations | 567,2 | 6,1 | 1,9 | 14,1 | 2,4 | 4,9 | 8,0 | 604,6 |
| Différences. | 501,9 | 3,3 | 0,0 | 140,2 | 21,4 | 3,0 | 121,8 | 791,6 |

Les 121$^{gr}$,8 d'oxygène qui se trouvent en excédant des aliments sur les évacuations, exigent 15,2 d'hydrogène pour former 137 grammes d'eau prédisposée à se former dans les aliments.

Il reste 6$^{gr}$,2 d'hydrogène qui ont dû prendre à l'air inspiré 49,6 d'oxygène, pour former 55,8 d'eau provenant de la combustion des aliments.

En conséquence, l'eau sortie par la sueur et la transpiration insensible et par diverses excrétions s'est élevée à :

| | gr |
|---|---|
| Eau des aliments............... | 501,9 |
| Eau prédisposée ............... | 137,0 |
| Eau de combustion pulmonaire.... | 55,8 |
| Total.......... | 694,7 |

Rapport de l'eau des transpirations à l'eau des évacuations :

$$\frac{694,7}{567,2} = 1,225.$$

D'autre part, les 140$^{gr}$,2 de carbone qui se trouvent être entrés dans l'alimentation en excédant sur les évacuations, exigent 373,8 d'oxygène pour se transformer en 514 grammes d'acide carbonique par la combustion pulmonaire.

Les transpirations s'élèvent donc à :

| | gr |
|---|---|
| Eau............... | 694,7 |
| Acide carbonique .... | 514,0 |
| Total.... | 1208,7 |

Rapport des transpirations aux évacuations :

$$\frac{1208,7}{604,6} = 1,997.$$

En admettant que l'air sortant des poumons contienne 4 pour 100 d'acide carbonique, les 514 grammes de cet acide expiré par jour dans cette expérience supposent 10350 grammes d'air contenant 7968$^{gr}$,5 d'azote ; les 3 grammes d'azote trouvés en excédant de l'alimentation sur les évacuations ne sont que les 0,0004 de cette quantité.

**IV. — Expérience faite sur le sieur Henry, garçon de laboratoire.**

Age, 59 ans. Poids, 58$^{kil}$,7.

*Tableau de la consommation et des excrétions journalières.*

| DATES. | TEMPÉRATURE moyenne. | PRESSION barométrique moyenne. | ALIMENTS solides. | ALIMENTS liquides | BOL alimentaire total. | URINE. | EXCRÉMENTS. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1848.** | gr | mm | gr | gr | gr | gr | gr |
| 14 mars..... | + 5,90 | 749,49 | 975 | 1622 | 2597 | 1936 | " |
| 15 mars..... | 6,65 | 750,70 | 1006 | 1664 | 2670 | 2841 | " |
| 16 mars..... | 7,25 | 744,61 | 919 | 1610 | 2529 | 1453 | 342,0 |
| 17 mars .... | 6,80 | 743,58 | 939 | 1721 | 2660 | 2165 | 259,0 |
| 18 mars..... | 5,00 | 741,15 | 1068 | 2029 | 3097 | 541 | 277,0 |
| Totaux... | 31,60 | 3729,53 | 4907 | 8646 | 13553 | 8936 | 8;8,0 |
| Moy. par jour. | 6,32 | 745,91 | 981 | 1729 | 2710 | 1787 | 175,6 |

*Tableauanalytique de la consommation des cinq jours.*

| NOMS DES ALIMENTS. | EAU. | MATIÈRE organique sèche à 110 degr. | CHLORE. | SELS minéraux fixes | QUOTITÉ de aliments ingérés. |
|---|---|---|---|---|---|
| Pain............... | gr 1163,460 | gr 2287,470 | gr 5,382 | gr 77,688 | gr 3534,0 |
| Bœuf............ | 1057,122 | 393,769 | 0,135 | 45,974 | 1497,0 |
| Fromage de Gruyère | 60,023 | 162,772 | 0,702 | 7,503 | 231,0 |
| Lait.............. | 1710,817 | 167,605 | 0,801 | 8,777 | 1888,0 |
| Café............... | 711,988 | 35,427 | 0,058 | 4,527 | 752,0 |
| Chlorure de sodium | " | " | 12,671 | 8,329 | 21,0 |
| Eau de Seine...... | 2435,744 | 0,085 | 0,025 | 0,146 | 2436,0 |
| Vin............... | 1054,816 | 163,113 | 0,043 | 3,028 | 1221,0 |
| Sucre ............ | " | 157,000 | " | " | 1816,0 |
| Eau distillée....... | 1816,000 | " | " | " | 157,0 |
| Totaux....... | 10009,970 | 3367,241 | 19,817 | 155,972 | 13553,0 |
| Moyennes par jour. | 2001,994 | 673,448 | 3,968 | 31,194 | 2710,6 |

*Tableau analytique des évacuations des cinq jours.*

| ÉVACUATIONS. | EAU. | MATIÈRE organique sèche à 110 degr. | CHLORE. | SELS minéraux fixes. | QUOTITÉ des évacuations. |
|---|---|---|---|---|---|
| Urine............... | gr 8615,200 | gr 259,723 | gr 16,772 | gr 44,305 | gr 8936,0 |
| Excréments........ | 713,341 | 132,301 | 0,383 | 31,975 | 878,0 |
| Totaux........ | 9328,541 | 392,024 | 17,155 | 76,280 | 9814,0 |
| Moyennes par jour... | 1865,708 | 78,405 | 3,431 | 15,256 | 1962,8 |

*Composition élémentaire de la matière organique des aliments.*

| NOMS DES ALIMENTS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain............... | 1070,536 | 153,261 | 54,899 | 1008,774 | 2287,470 |
| Viande............. | 213,226 | 31,147 | 61,704 | 87,692 | 393,769 |
| Lait............... | 95,535 | 13,744 | 7,375 | 50,951 | 167,605 |
| Fromage............ | 110,197 | 15,138 | 11,720 | 25,717 | 162,772 |
| Vin................ | 85,912 | 21,042 | " | 56,159 | 163,113 |
| Sucre.............. | 66,176 | 10,095 | " | 80,729 | 157,000 |
| *Varia*............ | 17,507 | 2,024 | 0,604 | 15,377 | 35,512 |
| Totaux ..... | 1659,089 | 246,451 | 136,302 | 1325,399 | 3367,241 |
| Moyennes par jour.. | 331,818 | 49,29[illegible] | 27,260 | 265,080 | 673,448 |

*Composition élémentaire de la matière organique des évacuations.*

| ÉVACUATIONS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine.............. | 106,227 | 21,297 | 76,099 | 56,100 | 259,723 |
| Excréments......... | 68,916 | 10,478 | 12,648 | 40,259 | 132,301 |
| Totaux...... | 175,143 | 31,775 | 88,747 | 96,359 | 392,024 |
| Moyennes par jour.. | 35,029 | 6,355 | 17,749 | 19,272 | 78,405 |

*Tableau de la statique humaine en vingt-quatre heures, d'après la quatrième expérience.*

| | EAU. | SELS minéraux. | CHLORE | CARBONE | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Aliments... | 2002,0 | 31,2 | 4,0 | 331,8 | 49,3 | 27,3 | 265,1 | 2710,7 |
| Évacuations. | 1865,7 | 15,3 | 3,4 | 35,0 | 6,4 | 17,7 | 19,3 | 1962,8 |
| Différences . | 136,3 | 15,9 | 0,6 | 296,8 | 42,9 | 9,6 | 245,8 | 747,9 |

Les $245^{gr}$,8 [illegible]gène qui, dans les aliments, se trouvent en excédant [illegible]tions exigent 30,7 d'oxygène pour

former 276,5 d'eau prédisposée à se former dans les aliments.

Il reste 12gr,2 d'hydrogène, qui ont dû prendre à l'air de la respiration 97,6 d'oxygène pour former 109,8 d'eau provenant de la combustion des aliments.

En conséquence, l'eau sortie par la sueur et les transpirations s'est élevée à :

| | gr |
|---|---|
| Eau des aliments............. .... | 136,3 |
| Eau prédisposée ..... ....... | 276,5 |
| Eau de combustion pulmonaire... | 109,8 |
| Total........... | 522,6 |

Rapport de l'eau des transpirations à l'eau des évacuations :

$$\frac{522,6}{1865,7} = 0,280.$$

D'autre part, les 296gr,8 de carbone qui se trouvent être entrés dans l'alimentation en excédant sur les évacuations exigent 791,5 d'oxygène pour se transformer en 1088,3 d'acide carbonique par la combustion pulmonaire.

De cette façon, les transpirations s'élèvent à :

| | gr |
|---|---|
| Eau............. | 522,6 |
| Acide carbonique.... | 1088,3 |
| Total.... | 1610,9 |

Rapport des transpirations aux évacuations :

$$\frac{1610,9}{1865,7} = 0,863.$$

En admettant que l'air sortant des poumons renferme 4 pour 100 d'acide carbonique, les 1088gr,3 d'acide carbonique expiré par jour dans cette expérience supposent 27207,5 d'air contenant 20947,1 d'azote. Les 9,6 d'azote que nous trouvons en excédant dans l'alimentation sur les évacuations ne sont que les 0,00045 de cette quantité.

## V. — Expérience faite sur la demoiselle V.

Age, 32 ans. Poids, 61^kil,2.

*Tableau de la consommation et des évacuations journalières.*

| DATES. | TEMPÉRATURE moyenne. | PRESSION barométrique moyenne. | ALIMENTS solides. | ALIMENTS liquides. | BOL alimentaire total. | URINE. | EXCRÉMENTS (1). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1848** | ° | mm | gr | gr | gr | gr | gr |
| 26 mai... | 17,3 | 756,82 | 959,0 | 1155,0 | 2114,0 | 1013,0 | " |
| 27 mai... | 17,7 | 757,47 | 863,0 | 1477,0 | 2340,0 | 780,0 | " |
| 28 mai... | 16,0 | 756,70 | 841,0 | 1606,0 | 2447,0 | 1154,0 | 93,0 |
| 29 mai... | 16,5 | 755,90 | 802,0 | 1524,0 | 2326,0 | 1474,0 | " |
| 30 mai... | 18,75 | 758,03 | 1054,0 | 1417,0 | 2471,0 | 1361,0 | 83,0 |
| Totaux.. | 86,25 | 3784,92 | 4519,0 | 7179,0 | 11698,0 | 5782,0 | 176,0 |
| Moyennes par jour... | 17,25 | 756,98 | 903,8 | 1435,8 | 2339,6 | 1156,4 | 35,2 |

(1) Prévenu de la rareté des selles, nous avons eu soin de faire rendre, le cinquième jour, les excréments à l'aide d'un lavement dont l'eau a été déduite.

*Tableau analytique de la consommation des cinq jours.*

| NOMS DES ALIMENTS. | EAU. | MATIÈRE organique sèche à 110 degrés. | CHLORE. | SELS minéraux fixes. | QUOTITÉ des aliments. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain............... | 673,582 | 1324,325 | 3,116 | 44,977 | 2046,0 |
| Bœuf............... | 220,322 | 82,068 | 0,028 | 9,582 | 312,0 |
| Bœuf cuit.......... | 78,405 | 103,446 | 0,936 | 8,213 | 191,0 |
| Bœuf rôti ......... | 180,723 | 86,214 | 0,058 | 7,005 | 274,0 |
| Veau rôti.......... | 99,500 | 69,070 | 0,047 | 5,383 | 174,0 |
| Jambon ............ | 24,959 | 35,963 | 0,783 | 1,295 | 63,0 |
| Pommes de terre... | 659,024 | 239,347 | 0,363 | 7,266 | 906,0 |
| Petits pois....... .. | 429,820 | 110,842 | 0,098 | 4,240 | 545,0 |
| Salade............. | 225,076 | 7,605 | 0,028 | 1,291 | 234,0 |
| Persil ............ | 10,656 | 8,348 | 0,030 | 0,966 | 20,0 |
| Fromage de Gruyère | 43,913 | 119,084 | 0,514 | 5,489 | 169,0 |
| Beurre............ . | 6,880 | 135,827 | 0,021 | 0,272 | 143,0 |
| Lait............... | 273,915 | 55,213 | 0,188 | 1,684 | 331,0 |
| Bouillon de bœuf... | 521,194 | 8,911 | 3,364 | 4,531 | 538,0 |
| Moutarde........ .. | 11,170 | 2,410 | 0,141 | 0,279 | 14,0 |
| Sucre.............. | " | 146,000 | " | " | 146,0 |
| Chlorure de sodium. | " | " | 16,292 | 10,708 | 27,0 |
| Eau de Seine.. .... | 3266,573 | 0,142 | 0,041 | 0,244 | 3267,0 |
| Vin................ | 1943,576 | 300,310 | 0,067 | 4,047 | 2248,0 |
| Vinaigre...[illegible] | 17,641 | 0,329 | 0,001 | 0,029 | 18,0 |
| Huile. .......[illegible] | [illegible] | 32,000 | " | " | 32,0 |
| Totaux..[illegible] | [illegible] | [illegible]867,454 | 26,116 | 117,501 | 11698,0 |
| Moyennes par j[illegible] | [illegible] | [illegible]73,491 | 5,223 | 23,500 | 2339,6 |

*Tableau analytique des évacuations des cinq jours.*

| ÉVACUATIONS. | EAU. | MATIÈRE organique sèche à 110 degrés. | CHLORE. | SELS minéraux fixes. | QUOTITÉ des évacuations. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine | 5562,000 | 170,468 | 15,613 | 33,919 | 5782,0 |
| Excréments | 129,100 | 40,635 | 0,157 | 6,108 | 176,0 |
| Totaux | 5691,100 | 211,103 | 15,770 | 40,027 | 5958,0 |
| Moyennes par jour | 1138,220 | 42,221 | 3,154 | 8,005 | 1191,6 |

*Composition élémentaire de la matière organique des aliments.*

| ALIMENTS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pain | 619,784 | 88,730 | 31,784 | 584,027 | 1324,325 |
| Viande et bouillon | 208,841 | 30,507 | 60,435 | 85,889 | 385,672 |
| Lait | 31,471 | 4,528 | 2,429 | 16,785 | 55,213 |
| Fromage | 80,620 | 11,075 | 8,574 | 18,815 | 119,084 |
| Beurre | 107,303 | 15,484 | " | 13,040 | 135,827 |
| Pommes de terre | 109,860 | 14,600 | 3,830 | 111,057 | 239,347 |
| Petits pois | 51,541 | 7,869 | 4,766 | 46,666 | 110,842 |
| Vin | 158,173 | 38,740 | " | 103,397 | 300,310 |
| Sucre | 61,539 | 9,388 | " | 75,073 | 146,000 |
| Huile | 25,280 | 3,648 | " | 3,072 | 32,000 |
| *Varia* | 9,285 | 1,074 | 0,320 | 8,155 | 18,834 |
| Totaux | 1463,697 | 225,643 | 112,138 | 1065,976 | 2687,454 |
| Moyennes par jour | 292,739 | 45,129 | 22,428 | 213,195 | 573,491 |

*Composition élémentaire de la matière organique des évacuations.*

| ÉVACUATIONS. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| Urine | 69,721 | 13,979 | 49,947 | 36,821 | 170,468 |
| Excréments | 21,167 | 3,218 | 3,885 | 12,365 | 40,635 |
| Totaux | 90,888 | 17,197 | 53,832 | 49,186 | 211,103 |
| Moyennes par jour | 18,179 | 3,439 | 10,766 | 9,837 | 42,221 |

*Tableau de la statique humaine en vingt-quatre heures, d'après cette cinquième expérience.*

| | EAU. | SELS minéraux fixes. | CHLORE | CARBONE | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE | TOTAUX. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Aliments... | 1737,4 | 23,5 | 5,2 | 292,8 | 45,1 | 22,4 | 213,2 | 2339,6 |
| Évacuations. | 1138,2 | 8,0 | 3,2 | 18,2 | 3,4 | 10,8 | 9,8 | 1191,6 |
| Différences.. | 599,2 | 15,5 | 2,0 | 274,6 | 41,7 | 11,6 | 203,4 | 1148,0 |

Les $203^{gr},4$ d'oxygène qui se trouvent former l'excédant des aliments sur les évacuations exigent 22,4 d'hydrogène pour donner 225,8 d'eau prédisposée à se former dans les aliments.

Il reste $29^{gr},3$ d'hydrogène qui ont dû prendre à l'air inspiré 154,4 d'oxygène pour former 173,7 d'eau provenant de la combustion des aliments.

En conséquence, l'eau sortie par la sueur, la transpiration insensible et les diverses excrétions s'est élevée à :

| | gr |
|---|---|
| Eau des aliments............... | 599,2 |
| Eau prédisposée ............... | 225,8 |
| Eau de combustion pulmonaire.... | 173,7 |
| Total.......... | 998,7 |

Rapport de l'eau des transpirations à l'eau des évacuations :

$$\frac{998,7}{1138,2} = 0,877.$$

D'autre part, les $274^{gr},6$ de carbone qui se trouvent être entrés dans l'alimentation en excédant sur les évacuations exigent 732,3 d'oxygène pour se transformer en 1006,9 d'acide carbonique par la combustion pulmonaire.

Les transpirations s'élèvent donc à :

| | gr |
|---|---|
| Eau .............. | 998,7 |
| carbonique ... | 1006,9 |
| Total..... | 2005,6 |

Rapport des transpirations aux évacuations :

$$\frac{2005,6}{1191,6} = 1,683.$$

En admettant que l'air sortant des poumons contienne 4 pour 100 d'acide carbonique, les 1006gr,9 de cet acide expiré dans cette expérience supposent 25140 grammes d'air contenant 19355,3 d'azote. Les 11,6 d'azote trouvés en excédant dans l'alimentation sur les évacuations ne sont que les 0,00059 de cette quantité.

*Conséquences.*

Nous allons tirer de nos expériences les conséquences qu'elles nous semblent comporter, en examinant successivement chacun des éléments constituant les aliments et les évacuations.

1°. *Carbone.* — Les quantités de carbone contenues, chaque jour moyen, dans les aliments et les évacuations ont été les suivantes :

| NUMÉROS D'ORDRE des ex pl ences. | CARBONE | | | | | CARBONE brûlé en 1 heure. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | des aliments. | de l'urine. | des excré-ments. | des évacua-tions. | de la perspi-tion. | |
| I. Sur moi en hiver (29 ans). | gr 366,2 | gr 15,2 | gr 15,3 | gr 30,5 | gr 335,7 | gr 13,2 |
| II. Sur moi en été | 264,9 | 13,7 | 8,9 | 22,6 | 242,3 | 10,1 |
| III. Sur un enfant de 6 ans..... | 154,3 | 4,4 | 9,7 | 14,1 | 140,2 | 5,8 |
| IV Sur un homme de 59 ans ... | 331,8 | 21,2 | 13,6 | 35,0 | 296,8 | 12,3 |
| V. Sur une femme de 32 ans.... | 292,8 | 14,0 | 4,2 | 18,2 | 274,6 | 11,4 |

Les résultats consignés dans ce tableau sont conformes à ceux obtenus par les observateurs qui ont directement analysé et dosé les produits de la respiration, notamment à

ceux de MM. Andral et Gavarret. Ils accuseut en outre une forte diminution de la quantité de carbone brûlé par heure lorsque la température extérieure augmente. Ainsi, lorsque la température moyenne extérieure était de $-0°,54$, j'ai brûlé dans la respiration 13gr,2 de carbone; et lorsque la température moyenne s'est élevée à $20°,18$, je n'ai plus brûlé par heure que 10gr,1. Cela se conçoit parfaitement; car, la température extérieure ayant augmenté, la perte de chaleur animale a été beaucoup moindre, et, en conséquence, la consommation du carbone a considérablement diminué. Un fait semblable doit se produire lorsque l'on compare les résultats obtenus dans un pays chaud ou dans un pays froid. Il est lié d'ailleurs étroitement avec la dilatation de l'air, de laquelle il résulte que pour le même nombre d'inspirations, il y a moins d'oxygène absorbé par les poumons lorsque la température extérieure augmente. Un résultat identique a été constaté par M. Letellier sur quelques animaux à sang chaud (1).

2°. *Azote.* — Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus dans nos cinq expériences, relativement à la consommation d'azote durant vingt-quatre heures :

| NUMÉROS d'ordre des expériences. | AZOTE | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | des aliments. | de l'urine. | des excréments. | des évacuations totales. | de la perspiration. |
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| I. | 28,0 | 10,9 | 2,8 | 13,7 | 14,3 |
| II. | 21,2 | 9,8 | 1,3 | 11,1 | 10,1 |
| III. | 7,9 | 3,1 | 1,8 | 4,9 | 3,0 |
| IV. | 27,3 | 15,2 | 2,5 | 17,7 | 9,6 |
| V. | 22,4 | 10,0 | 0,8 | 10,8 | 11,6 |

De nos cinq expériences il résulte, comme on voit, qu'il y a eu constamment une quantité d'azote exhalée, s'élevant

(1) *Annales* *Physique*, 3e série, tome XIII, page 484.

du tiers à la moitié de la quantité d'azote ingéré. Ce résultat concorde avec celui obtenu par M. Boussingault dans les recherches que ce savant a entreprises pour résoudre la question de savoir si les animaux herbivores et granivores empruntent de l'azote à l'atmosphère : il est conforme également à celui de MM. Dulong et Despretz, en ce sens général qu'il est bien prouvé qu'il y a exhalation quotidienne d'azote pour les animaux ; mais la proportion d'azote exhalé que nous trouvons est minime comparativement à celle de l'acide carbonique. En effet, d'après le tableau suivant :

| NUMÉROS D'ORDRE des expériences. | ACIDE CARBONIQUE exhalé en vingt-quatre heures | AZOTE exhalé en vingt-quatre heures. | RAPPORT DE L'AZOTE à l'acide carbonique. |
|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr |
| I. | 1230,9 | 14,3 | 0,012 |
| II. | 888,4 | 10,1 | 0,012 |
| III. | 514,0 | 3,0 | 0,006 |
| IV. | 1088,3 | 9,6 | 0,009 |
| V. | 1006,9 | 11,6 | 0,012 |
| | Moyenne ........ ... ..... | | 0,0102 |

la quantité d'azote exhalé n'est que la centième partie environ de l'acide carbonique produit. Ce résultat est d'accord avec les récentes recherches de MM. Regnault et Reiset sur la respiration. Ces habiles physiciens, qui, grâce à l'exactitude de leur méthode, ont dû tomber sur des chiffres extrêmement rapprochés de la réalité, ont seulement trouvé un rapport un peu plus faible. Mais il est juste de remarquer qu'ils n'ont pas expérimenté sur l'homme.

3°. *Hydrogène et oxygène.* — L'hydrogène et l'oxygène (eau non comprise) ne peuvent être séparés dans la comparaison à établir entre les aliments, les évacuations et la respiration. Ces deux gaz ne se trouvent pas cependant dans les proportions nécessaires à la formation de l'eau. Il y a, tant dans les aliments que dans les excréments et l'u-

rine, un excès d'hydrogène; mais cet excès est plus grand dans les aliments que dans les évacuations, c'est-à-dire qu'il y a, tant dans les urines que dans les excréments, une plus grande quantité d'hydrogène, par rapport à l'oxygène, que dans les aliments. Ainsi, en représentant par 100 la quantité d'oxygène, on trouve que celle de l'hydrogène est représentée en moyenne :

| | gr |
|---|---|
| Dans les aliments, par........... | 20,4 |
| Dans les excréments............. | 25,9 |
| Dans l'urine..................... | 38,0 |
| Dans l'ensemble des évacuations... | 31,9 |

De là il faut conclure qu'une portion de l'hydrogène des aliments est brûlée par l'oxygène de la respiration, mais que cette portion est moindre que celle qui excède la partie d'hydrogène naturellement disposée à former de l'eau en se combinant avec de l'oxygène de constitution. Les deux tableaux suivants résument les résultats que nous avons obtenus dans nos cinq expériences pour vingt-quatre heures:

| NUMÉROS d'ordre des expériences. | HYDROGÈNE des aliments | de l'urine. | des excréments. | des évacuations totales. | de la perspiration. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| I. | 57,3 | 3,0 | 2,4 | 5,4 | 51,9 |
| II. | 42,8 | 2,8 | 1,3 | 4,1 | 38,7 |
| III. | 23,8 | 0,9 | 1,5 | 2,4 | 21,4 |
| IV. | 49,3 | 4,3 | 2,1 | 6,4 | 42,9 |
| V. | 45,1 | 2,8 | 0,6 | 3,4 | 41,7 |
| | OXYGÈNE. | | | | |
| I. | 265,7 | 8,0 | 8,9 | 16,9 | 248,8 |
| II. | 191,4 | 7,2 | 5,6 | 12,8 | 178,6 |
| III. | 129,8 | 2,3 | 5,7 | 8,0 | 121,8 |
| IV. | 265,1 | 11,2 | 8,1 | 19,3 | 245,8 |
| V. | 213,2 | 7,8 | 2,0 | 9,8 | 203,4 |

D'après l[illegible]ités d'oxygène qui se sont trouvées ex-

céder dans les aliments celles des évacuations, il est facile de calculer la proportion d'hydrogène qui était prédisposée à former de l'eau en se combinant avec l'oxygène de constitution, et, par suite, d'obtenir la quantité d'hydrogène brûlé dans la respiration. Ce calcul donne :

| NUMÉROS D'ORDRE des expériences. | OXYGÈNE de constitution. | HYDROGÈNE nécessaire pour former de l'eau. | HYDROGÈNE brûlé en 24 heures par l'oxygène de la respiration. |
|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr |
| I. | 248,8 | 31,1 | 20,8 |
| II. | 178,6 | 22,3 | 16,4 |
| III. | 121,8 | 15,2 | 6,2 |
| IV. | 245,8 | 30,7 | 12,2 |
| V. | 203,4 | 25,4 | 16,3 |

Il n'est guère possible d'imaginer que cette quantité d'hydrogène, constamment brûlée dans l'acte de la respiration, pourrait être remplacée par son équivalent en carbone ; car il ne peut être indifférent pour les fonctions de l'organisme qu'il se dégage soit de l'eau, soit de l'acide carbonique. Cependant cette substitution de l'un des éléments à l'autre peut avoir lieu dans une certaine mesure ; ce qui le démontre, c'est la variation du rapport du carbone effectivement brûlé avec le carbone équivalent à l'hydrogène consommé. Cette variation est rendue manifeste par les chiffres suivants :

| NUMÉROS D'ORDRE des expériences. | CARBONE équivalent à l'hydrogène brûlé en vingt-quatre heures. | RAPPORT du carbone consommé au carbone équivalent à l'hydrogène. |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| I. | 124,8 | 2,689 |
| II. | 89,4 | 2,462 |
| III. | 37,2 | 3,768 |
| IV. | 73,2 | 4,054 |
| V. | 97,8 | 2,808 |

Une question importante à résoudre est celle de la quantité de chaleur nécessaire pour entretenir la température du corps à son point constant. En admettant que l'hydrogène en excès sur la portion de ce gaz qui, avec l'oxygène, est prédisposée à former de l'eau, concourt seul avec le carbone consommé à produire de la chaleur, et que d'ailleurs le carbone et l'hydrogène des aliments ne soient pas déjà en partie brûlés, on établit le tableau suivant calculé dans l'hypothèse de 7 200 pour la puissance calorifique du carbone, et de 34 600 pour celle de l'hydrogène :

| NUMÉROS D'ORDRE des expériences. | CHALEUR totale dégagée en vingt-quatre heures. | CHALEUR dégagée en vingt quatre heures pour 1 kilogr. du corps humain. | TEMPÉRATURE extérieure moyenne pendant l'expérience. |
|---|---|---|---|
| I. | 3136720 | 66036 | — 0°,54 |
| II. | 2312000 | 48673 | + 20,18 |
| III. | 1223960 | 81597 | + 4,23 |
| IV. | 2559080 | 43595 | + 6,32 |
| V. | 2541100 | 41521 | + 17,25 |

En mettant de côté le résultat de l'expérience n° III, on voit bien qu'il faut d'autant moins de chaleur pour entretenir la température du corps, que la température ambiante est elle-même plus élevée. Quant au chiffre considérable de l'expérience n° III, comme il a été obtenu sur un jeune enfant, il ne saurait entrer en comparaison avec les autres données de notre calcul ; il tend seulement à prouver que les enfants ont besoin d'un plus grand développement de chaleur que les adultes, et une telle conclusion n'a rien qui puisse surprendre personne. Une remarque doit d'ailleurs être faite sur l'absence de concordance absolue présentée par les nombres de ce tableau. Afin de ne rien changer aux conditions dans lesquelles se trouvaient habituellement les personnes sur lesquelles nous avons expérimenté, nous n'avons pris aucune précaution pour qu'il y ait identité de

vêtement, non plus qu'identité d'état hygrométrique de l'air. Conséquemment, le rayonnement du calorique et l'évaporation de l'eau n'ont pu se faire dans des circonstances comparables. En outre, les conditions de travail matériel accompli n'ont pas été non plus ramenées à cette identité nécessaire pour la comparabilité absolue des résultats. Il était donc naturel que les chiffres qui expriment la valeur de la chaleur dégagée chaque jour présentassent des différences qui ne fussent pas uniquement en rapport avec la température ambiante. Nous allons voir d'ailleurs diminuer ces différences lorsque nous tiendrons compte de l'évaporation de l'eau et de la chaleur enlevée par l'air de la respiration et par la masse des aliments et des évacuations.

4°. *Eau.* — La masse d'eau qui, tous les jours, passe à travers le corps humain est très-considérable ; elle joue incontestablement un rôle important dans la plupart des fonctions de la vie. Aussi s'en est-on occupé avec un soin qui nous dispenserait de nous y arrêter, si nos expériences ne représentaient pas ce phénomène sous une forme succincte qui le fait apprécier plus facilement. Nos résultats sont résumés pour chaque jour moyen dans le tableau suivant :

| NUMÉROS des expériences. | EAU naturelle des aliments. | EAU prédisposée dans les aliments. | EAU de combustion pulmonaire | EAU totale entrée. | EAU de l'urine. | EAU des excréments | EAU totale des évacuations. | EAU de la perspiration. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| I. | 1998,6 | 279,9 | 187,1 | 2465,6 | 1071,5 | 106,3 | 1177,8 | 1287,8 |
| II. | 1842,4 | 200,9 | 131,2 | 2174,5 | 978,1 | 54,8 | 1032,9 | 1141,6 |
| III. | 1069,1 | 137,0 | 55,8 | 1261,9 | 504,8 | 62,4 | 567,2 | 694,7 |
| IV. | 2002,0 | 276,5 | 109,8 | 2388,3 | 1723,0 | 142,7 | 1865,7 | 522,6 |
| V. | 1737,4 | 225,8 | 173,7 | 2136,9 | 1112,4 | 25,8 | 1138,2 | 998,7 |

Le fait le plus saillant qui ressort de ces chiffres, c'est la petite quantité d'eau qui, dans l'expérience n° IV, chez un vieillard de 59 ans, s'est trouvée sortir par la perspiration,

quoique la quantité totale d'eau entrée n'ait pas été moindre que dans les autres cas examinés. Ne faut-il pas l'attribuer, au moins en partie, à cette circonstance particulière, que, pendant presque toute la durée de l'expérience, le temps a été pluvieux?

Une remarque qui ne manque pas d'importance doit être faite également sur les résultats des expériences n$^{os}$ I et II, exécutées toutes deux sur moi, l'une en hiver, l'autre en été. On pourrait être étonné, au premier abord, de voir l'eau de la perspiration un peu plus forte dans l'expérience n$^{o}$ I que dans l'expérience n$^{o}$ II. Toute anomalie apparente cesse quand on observe que, d'une part, proportionnellement à l'eau entrée, il en est même un peu plus sorti par la perspiration dans le second cas, et que, d'autre part, l'air de la respiration, en entrant dans les poumons, apporte pendant l'hiver beaucoup moins d'humidité que durant l'été, tandis que, dans les deux cas, il sort à la même température et à la même saturation. De là cette conséquence forcée, que durant l'hiver l'air de la respiration enlève plus de vapeur d'eau que durant l'été, toutes autres circonstances égales d'ailleurs.

L'eau qui s'échappe chaque jour à l'état de vapeur par la transpiration pulmonaire ou cutanée étant connue, il est facile de calculer la quantité de chaleur qu'elle doit absorber ; il est facile également d'obtenir la quantité de chaleur enlevée par l'air de la respiration et par les aliments et les évacuations, et conséquemment de mettre en évidence, dans la quantité de chaleur animale que nous avons trouvée plus haut, celle qui est employée, soit au rayonnement calorifique avec le milieu ambiant, soit à la production de la force musculaire. Pour faire ces calculs, nous admettrons que la température du corps étant 37 degrés, la vapeur d'eau s'échappe à cette température au maximum de tension, de manière à pouvoir appliquer la loi de la constance de la quantité de chaleur contenue dans la vapeur d'eau ;

nous supposerons aussi la chaleur spécifique du mélange gazeux provenant de la respiration, égale à celle de l'air pur (0,267). Quant à la quantité de chaleur enlevée par les aliments, nous la calculerons en admettant 15 degrés pour leur température moyenne : ce nombre ne doit pas différer beaucoup du nombre réel, à cause de la petite masse des aliments chauds par rapport à celle des aliments froids. Enfin, l'urine et les excréments, à leur sortie du corps, enlèvent aussi de la chaleur, mais seulement proportionnellement à leur masse, considérée comme appartenant à celle du corps. Nous supposerons aux aliments et aux évacuations une capacité calorifique égale à celle de l'eau.

Le calcul, basé sur ces raisonnements et ces hypothèses, nous a donné les résultats suivants :

| NUMÉROS d'ordre des expériences. | CHALEUR de vaporisation de l'eau de perspiration. | CHALEUR enlevée par l'air de la respiration. | CHALEUR prise par le bol alimentaire. | CHALEUR prise par les évacuations. | CHALEUR d'entretien | CHALEUR d'entretien par kilogr. du corps humain en 24 heures. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 789421 | 308438 | 60610 | 52697 | 1925554 | 40537 |
| II. | 699801 | 100811 | 52492 | 33020 | 1425876 | 30018 |
| III. | 425851 | 90558 | 30716 | 26288 | 650547 | 43370 |
| IV. | 320354 | 222868 | 59620 | 66103 | 1890135 | 32200 |
| V. | 612103 | 132570 | 51471 | 33556 | 1711400 | 27964 |

S'il nous était permis, en une matière encore aussi obscure, de tirer de ces données leurs dernières conséquences, nous pourrions obtenir la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de produire en plus par unité de poids du corps, lorsque la température extérieure vient à diminuer, défalcation faite des quantités de chaleur enlevées par la transpiration pulmonaire et cutanée, les aliments, les évacuations, etc. En effet, entre les températures extérieures des deux expériences nos I et II, faites sur la même personne, il y a une différence de 20°,72, d'où il résulte

une dépense de 507 unités de chaleur par kilogramme du corps et par degré de température, lorsque l'on passe de l'expérience n° II à l'expérience n° I.

Il y a lieu de remarquer, d'ailleurs, que les chiffres des expériences n^os I et III sont comparables entre eux, et qu'il en est de même de ceux des expériences n^os II, IV et V. La première série se rapporte à l'hiver, où des moyens de chauffage artificiels étaient employés, et conséquemment entraînaient des intermittences de chaud et de froid. La seconde série correspond à l'été, c'est-à-dire à une saison où l'entretien de la température du corps n'est due qu'au dégagement de chaleur animale. La moyenne de la chaleur de rayonnement est de 30 000 par jour ou 1 250 par heure en été, et de 42 000 par jour ou 1 750 par heure en hiver.

5°. *Sels minéraux.* — Nous avons constamment trouvé, dans le bol alimentaire, un excès de sels minéraux sur les sels contenus dans les évacuations; mais il nous est démontré que ce fait est produit par la méthode expérimentale, et qu'il n'y a pas lieu de s'y arrêter. En effet, les sels minéraux sont obtenus par l'incinération, et il y a, pour certaines substances, une très-grande difficulté à obtenir des cendres parfaitement blanches, par conséquent exemptes de charbon. Nous citerons notamment le résidu sec du bouillon, contenant une assez grande quantité de chlorure de sodium, dont la fusion préserve la masse entourée de l'action de l'air, le résidu du café et la viande, pour lesquels la combustion très-prolongée ne fournit pourtant que des cendres grises. D'un autre côté, les cendres des matières alimentaires présentent, pour la plupart, à l'action des acides, une effervescence très-vive d'acide carbonique; ce gaz est compté dans le poids des sels minéraux cotés dans nos tableaux, et il aurait dû en être défalqué pour la rectitude des résultats. Les cendres qui donnent la plus vive effervescence so [illegible] des matières végétales; les matières animales d [illegible] ntraire, des cendres qui ne four-

nissent, en général, que des traces d'acide carbonique par l'action des acides.

6°. *Chlore.* — La détermination du chlore, tant des aliments que des évacuations, a été faite avec beaucoup de soin; elle n'a cependant pas conduit à des résultats identiques dans nos cinq expériences, mais nous pensons que ce fait tient à la nature du sujet plutôt qu'à la méthode d'expérience. Pour trois expériences, nous avons trouvé plus de chlore dans les aliments que dans les évacuations; pour les deux autres, l'excès de chlore s'est rencontré dans les évacuations. Ces résultats sont résumés, pour chaque jour moyen, dans le tableau suivant :

| NUMÉROS d'ordre des expérienc. | CHLORE | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | des aliments. | de l'urine. | des excréments. | des évacuations. | non sorti dans les évacuations. |
| | gr | gr | gr | gr | gr |
| I. | 7,81 | 4,96 | 0,06 | 5,02 | + 2,79 |
| II. | 3,22 | 3,74 | 0,02 | 3,76 | — 0,54 |
| III. | 1,89 | 1,94 | 0,02 | 1,96 | — 0,07 |
| IV. | 3,97 | 3,35 | 0,08 | 3,43 | + 0,54 |
| V. | 5,22 | 3,12 | 0,03 | 3,15 | + 2,07 |

Les expériences nos I et II, faites sur la même personne, présentent des différences qui ne peuvent manquer d'attirer l'attention. Ces différences, croyons-nous, ne sauraient trouver leur explication que dans un état particulier de la peau. Nous avions pris un bain la veille du jour où nous avons commencé sur nous-même l'expérience n° I; il y avait, au contraire, un certain laps de temps écoulé depuis que nous n'avions pris de bain lorsque nous avions entrepris l'expérience n° II. La sueur, ainsi qu'il résulte des expériences de Berzelius, d'Anselmino et de M. Thenard, contenant une certaine quantité de chlorures, et ces sels devant imprégner la peau lorsque la sueur s'échappe en vapeur, on comprend que leur dissolution, faite tout à coup, doive faciliter leur réapparition durant les jours

suivants. Ainsi s'expliquent parfaitement, selon nous, les faits qui ressortent des chiffres précédents.

Dans nos expériences, la quotité des aliments, des boissons et des assaisonnements a été complétement abandonnée à la discrétion des personnes sur lesquelles nous avons opéré; on peut, par conséquent, regarder les nombres que nous avons trouvés comme représentant les doses d'une bonne alimentation. On voit que, pour un adulte, la quantité de sel ordinaire ingérée chaque jour a été comprise entre 5gr,3 et 12,9; pour un enfant, elle n'a été que de 3,1. La très-majeure partie de la dose quotidienne, comme on peut le voir en recourant aux tableaux de détail de nos recherches, est d'ailleurs prise dans le potage; les autres aliments sont incomparablement moins salés.

7°. *Matière alimentaire sèche.* — Les anciens observateurs, Sanctorius, Keill, Dodart, Gorter, Rye, Dalton, etc., ont fait de nombreuses supputations sur la ration de l'homme en distinguant les aliments en solides et en liquides. Comme les aliments renferment toujours une certaine quantité d'eau, et que les aliments liquides tiennent en dissolution ou en suspension des matières diverses, ces sortes d'évaluations n'ont revêtu aucun caractère scientifique ou utilitaire. Il n'en sera sans doute plus ainsi dès que l'eau et les matières sèches de la ration alimentaire auront été dosées avec soin dans plusieurs séries d'expériences. Voici les résultats que nous avons obtenus à cet égard :

| | Bol alimentaire | | Réduct. en centièmes. | |
|---|---|---|---|---|
| | Eau. | Mat. sèche. | Eau. | Mat. sèche. |
| I. | 1998gr,6 | 756gr,3 | 72,5 | 27,5 |
| II. | 1842,4 | 543,6 | 77,2 | 22,8 |
| III. | 1069,1 | 327,1 | 76,5 | 23,5 |
| IV. | 2002,0 | 708,7 | 73,8 | 26,2 |
| V. | 173[illegible] | 602,2 | 74,2 | 25,8 |
| | | ...... | 74,8 | 25,2 |

que la perspiration. Les anciens observateurs, Sanctorius, Dodart, Keill, Robinson, Dalton, et même de nos jours M. Valentin, estimaient qu'il y avait à peu près égalité entre ces deux pertes de l'organisme ; mais ils ne tenaient aucun compte de l'oxygène, qui, cependant, est un aliment tout aussi essentiel que les boissons ou les aliments solides.

## *Conclusions.*

1°. Nous avons trouvé, pour le carbone brûlé chaque jour par l'oxygène de la respiration, des proportions identiques à celles auxquelles sont arrivés, par une autre voie, MM. Andral et Gavarret. Mais aux causes de variations indiquées par ces auteurs, il faut en ajouter une nouvelle. La quantité de carbone consommée en hiver est plus forte d'un cinquième environ que celle consommée en été.

2°. La quantité d'azote des aliments est supérieure à celle des évacuations, de telle sorte qu'il doit y avoir une portion de ce gaz exhalée dans la perspiration. Cette portion s'élève du tiers au quart de la quantité d'azote ingéré, mais elle n'est que la centième partie de l'acide carbonique produit. Le rapport du carbone à l'azote est environ de 100 à 8.

3°. L'hydrogène et l'oxygène ne se trouvent pas dans les proportions exactes pour la formation de l'eau ; il y a toujours dans les aliments un excès d'hydrogène que l'on peut considérer comme étant brûlé en partie par l'oxygène de la respiration. L'hydrogène ainsi brûlé est, en moyenne, l'équivalent du tiers du carbone transformé en acide carbonique. Cet hydrogène brûlé dans la respiration n'est point tout l'hydrogène des aliments ; les évacuations sont plus riches en hydrogène que les aliments dans le rapport de 8 à 5 environ.

4°. L'oxygène nécessaire pour transformer en acide carbonique et en eau le carbone et l'hydrogène des aliments brûlés dans la [illegible]ion, est au bol alimentaire dans le rapport de 1 [illegible]

5°. L'eau, tant naturelle que formée par suite de la respiration et de la digestion, est, en moyenne, les 67 centièmes du bol alimentaire augmenté de l'oxygène atmosphérique qui se combine avec lui.

L'eau de la perspiration est, en général, un peu supérieure à celle des évacuations. Cependant, chez un vieillard, l'eau transpirée s'est trouvée réduite au tiers de l'eau des urines et des excréments.

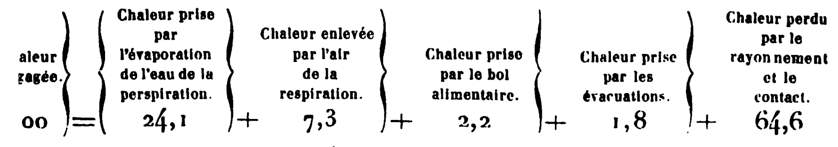
Pour trois expériences, nous avons trouvé plus de chlore dans les aliments que dans les évacuations; pour deux autres expériences, l'excès de chlore, mais très-faible, s'est trouvé dans les évacuations. Une certaine quantité de chlorure de sodium, qui s'élève parfois jusqu'au tiers de la quantité ingérée, ne sort pas par les évacuations; il nous a paru que ce phénomène se manifeste immédiatement après le bain.

6°. L'équation de la statique chimique du corps humain peut s'écrire ainsi :

| ENTRÉE | | = 100 = | SORTIE. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Aliments solides et liquides. | Oxygène. | Eau de la perspiration. | Acide carbonique. | Évacuations. | Autres pertes. |
| 74,4 | 25,6 | 34,8 | 30,2 | 34,5 | 0,5 |

En général, la perspiration est aux évacuations :: 2 : 1.

7°. En défalquant de la quantité totale de chaleur produite chaque jour la chaleur prise par l'évaporation de l'eau transpirée, celle enlevée par l'air de la respiration, celle enfin prise par les aliments et les évacuations, nous avons trouvé, par le calcul, que la moyenne de la chaleur perdue par le rayonnement est de 30 000 unités de chaleur par jour ou 1 250 par heure en été, et de 42 000 par jour ou 1 750 par heure en hiver. On peut écrire, entre la chaleur dégagée ou gagnée par le corps et la chaleur perdue, l'équation suivante :



# SUR LES TEMPÉRATURES DE LA MER DANS LE VOISINAGE DES GLACIERS DU SPITZBERG;

PAR M. CH. MARTINS.

---

Dans un Mémoire antérieur (1), j'ai montré que la température de la mer s'abaisse à mesure que le navigateur s'approche des côtes du Spitzberg. J'attribuai cet effet aux immenses glaciers qui s'écroulent sans cesse dans l'Océan, et le couvrent de glaces flottantes. Pour mettre le fait hors de doute par des expériences directes, j'entrepris une série de sondes thermométriques, près des glaciers qui occupent les deux golfes de Bellsound et de Magdalena-Bay, que j'ai visités en 1838 et 1839.

## § I. — TEMPÉRATURE DE LA SURFACE ET DU FOND DE LA MER DANS LE VOISINAGE DU GRAND GLACIER DE BELLSOUND.

Bellsound est un fiord profond qui découpe la côte occidentale du Spitzberg par latitude 77° 30′ nord, et longitude 12° 14′ est (2). A 16 kilomètres de l'entrée, il se divise en deux baies : l'une septentrionale, appelée Klok-Bay; l'autre méridionale, désignée sur les cartes hollandaises par le nom de Van Keulen-Bay. Dans cette baie est une anse appelée *Fair-Haven*, ou baie de *la Recherche*. Sa longueur est de 8 kilomètres; au fond, son diamètre moyen ne dépasse pas 2500 mètres. Deux glaciers entourent *Fair-Haven* dans la moitié de sa circonférence : l'un, à l'ouest, est celui de la Pointe aux Renards; sa largeur, mesurée sur le bord de la mer, dépasse 2 kilomètres. L'autre glacier, situé au sud-est, occupait le rivage sur une longueur de 5 kilomètres.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 220. (Octobre 1848.)

(2) *Voyez* le plan de la baie de Bellsound au Spitzberg, levé en juillet et août 1838 par les [illegible] *Recherche*, et publié au dépôt de la Marine en 1840

Son escarpement terminal avait environ 35 mètres de haut; c'est celui devant lequel les expériences ont été faites. Appuyé des deux côtés sur le rivage, il surplombait la mer dans le milieu. Tous les jours, des masses énormes s'en détachaient avec fracas, et couvraient la baie de glaces flottantes que le jusant entraînait au large. La corvette était mouillée à 2000 mètres du glacier, et à 200 mètres du rivage opposé. Trois expériences ont été faites à bord, par 36 mètres de profondeur; les autres, dans un canot, à des distances moindres du glacier, et par des profondeurs variables. Dans les six expériences, j'ai constamment employé les thermomètres à déversement de M. Walferdin, garantis de la pression par le tube de cristal scellé à la lampe d'émailleur, dans lequel ils étaient enfermés (1). Le tableau de la page suivante présente, sous une forme synoptique, les principaux résultats que j'ai obtenus (2) :

(1) Voici les valeurs de ces instruments :

VALEURS DE L'ÉCHELLE DES THERMOMÈTRES A MINIMA.

| | d | |
|---|---|---|
| N° 6 | 15,59 | = 1° centigrade. |
| N° 7 | 8,59 | |
| N° 8 | 8,55 | |
| N° 9 | 7,71 | |
| N° 10 | 7,14 | |

(2) Ils ont été déjà publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. VIII, p. 27. (Janvier 1839.)

*Tableau de la température de la surface et du fond de la mer, dans le voisinage du grand glacier de Bellsound.*

| NUMÉROS des observations. | DATES. 1838. | DISTANCE du glacier. | DURÉE de l'immersion. | PROFONDEUR en mètres. | TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Minima entubés. | Moyennes probables | Surface de la mer. | Air. |
| 1 | Juillet 28 | 2000m | 1h.20m | 36m | Nos 6. 0°,91<br>7. 0,88 | 0°,89 | 6°,05 | 5°,60 |
| 2 | Juillet 30 | 150 | 0.30 | 26 | 6. 2,06<br>7. 2,04<br>8. 1,83 | 1,97 | 4,25 | 2,65 |
| 3 | Juillet 31 | 80 | 1 00 | 52 | 9. .... | 0,19 | 1,45 | 4,15 |
| 4 | Juillet 31 | 2000 | 1.00 | 36 | 7. 1,31<br>8. 1,32<br>10. 1,31<br>9. 1,39 | 1,31 | 4,85 | 3,65 |
| 5 | Août 4 | 80 | 0.35 | 55 | 7. .... | 0,12 | 2,05 | 2,65 |
| 6 | Août 4 | 2000 | 1 40 | 36 | 6. 0,50<br>7. 0,64 | 0,57 | 2,40 | 1,65 |

*Résumé des expériences faites devant le grand glacier de Bellsound.* — 1°. La température de la mer ne s'est jamais abaissée au-dessous de zéro, même à 80 mètres seulement du glacier et par 55 mètres de profondeur.

2°. Cette température était toujours plus basse dans le voisinage du glacier : ainsi, le 31 juillet, à 80 et à 2000 mètres du glacier, elle présentait une différence qui était de 1°,12 au fond, et de 3°,40 à la surface. Quatre jours après, elle différait aux mêmes distances : à la surface, de 0°,35 ; au fond, de 0°,45. Près du glacier, la profondeur était plus grande de 18 mètres.

3°. En moyenne, dans un rayon de 2000 mètres du glacier, la température moyenne était de 3°,50 à la surface, et de 0°,84 au fond.

On trouvera les autres conclusions à la fin du paragraphe suivant, où je résumerai en même temps les résultats obtenus près des autres glaciers du Spitzberg.

### § II. — Température de la surface et du fond de la mer dans le voisinage des glaciers de Magdalena-Bay.

Située plus au nord par 79°34′ de latitude et 8°49′ de longitude orientale, cette baie est moins vaste que Bellsound, et ne se bifurque pas en deux branches. Sa longueur est de 7500 mètres; sa largeur moyenne, dans la région où les expériences ont été faites, de 2200 mètres environ. Trois glaciers énormes descendent jusqu'à la mer. Celui de l'entrée, au sud, a 900 mètres de largeur et 63 mètres de haut, au bord de la mer. Le glacier de la Pointe aux Tombeaux occupe le rivage sur une étendue de 1800 mètres; sa hauteur est de 76 mètres. Celui du fond n'a que 30 mètres environ d'élévation, sur 1580 mètres de large. C'est devant les deux derniers que la plupart des expériences ont été faites. L'ensemble de ces glaciers occupe le tiers environ du pourtour de la baie. Deux autres plus petits sont suspendus aux flancs des montagnes, mais n'arrivent pas jusqu'à la mer (1).

*Mode d'expérimentation.* — Dans les premières expériences, j'employais simultanément les thermomètres à minima entubés de M. Walferdin, et des thermométrographes; mais dès que je trouvai des profondeurs qui dépassaient 60 mètres environ, les minima qui avaient été chargés à la température de la neige fondante revinrent

---

(1) *Voyez* le grand plan de la baie de la Madeleine, publié par le dépôt de la Marine, ou la carte dressée par Parry et Foster, et intitulée *A survey of the principal points on the northern coast of Spitzbergen*, qui accompagne la relation de leur tentative pour atteindre le pôle nord. Les trois glaciers principaux dont je parle y sont assez bien indiqués : seulement celui du fond semble composé de deux parties distinctes. Nous l'avons vu sous la forme d'une masse continue.

complétement vides. Par conséquent, à cette profondeur, la température était égale ou inférieure à zéro. J'aurais pu me servir encore des thermomètres à minima pour estimer ces températures inférieures à zéro; mais je préférai les consacrer à la mesure des températures intermédiaires, par des profondeurs moindres que 60 mètres, et employer les thermométrographes pour celles du fond. Ces thermométrographes étaient au nombre de cinq; mais l'un d'eux, le n° B, ayant marqué constamment un degré plus élevé que les quatre autres, je l'ai rejeté à partir de la sixième expérience. Les zéros de ces thermométrographes ont été vérifiés trois fois dans les six jours que les expériences ont duré. Celui des n$^{os}$ A et B n'a pas changé; celui de C a varié de $0^{\circ},1$; celui de D, de $0^{\circ},2$; enfin, celui de E, de $0^{\circ},1$ (1).

Je n'avais à ma disposition que deux tubes en cuivre pour enfermer deux des thermométrographes; mais lorsque le couvercle était fortement vissé, il fallait imprimer à l'appareil de telles secousses pour le dévisser, que je préférai le fermer à moitié. Ces tubes revinrent donc toujours pleins d'eau. J'ai donné, dans la septième colonne du tableau p. 190, les indications brutes de ces thermométrographes, corrigées seulement de l'erreur due au déplacement du zéro. Dans la huitième colonne, ces indications sont corrigées de la poussée de l'index et de l'effet de la pression, qui sont de $0^{\circ},13$ par 100 mètres d'eau pour ces instruments, d'après les expériences faites en pleine mer. Les moyennes de ces indications, ainsi corrigées, s'accordent assez bien avec celles des minima entubés dans les expériences 3, 4, 6 et 7 du tableau p. 190, les seules où j'aie employé simultanément et à la même profondeur des thermométrographes nus et

(1) Je vérifiais ces zéros en enterrant les instruments, placés verticalement, dans la neige fond[illegible] pendant une heure, et en ne découvrant, pour les lire, que le p[illegible]lonne et l'index s'étaient arrêtés.

des instruments à déversement garantis de la pression. On peut induire de ces comparaisons que le coefficient 0°,13, pour une pression de 100 mètres d'eau salée, n'est pas éloigné de la vérité.

Grâce à l'assistance du chef de timonerie de *la Recherche*, M. Pottier, ces expériences ont pu être faites en prenant les précautions les plus minutieuses. Les thermomètres à minima étaient placés, au moins une heure d'avance, dans un seau de neige fondante, et les index des thermométrographes amenés au contact. Nous nous rendions alors en canot au point que nous avions choisi. Je faisais mouiller un grapin, afin de n'être pas entraîné par les courants; puis on descendait les instruments, amarrés à une ligne munie d'un plomb, au fond de la mer. Dès que le plomb de sonde touchait, on le relevait d'un mètre environ, et on laissait les instruments au moins une heure dans l'eau. Le canot restant immobile, la ligne était toujours verticale. Ensuite, M. Pottier retirait lui-même la ligne en la halant main sur main, et je puis affirmer positivement que jamais un thermométrographe n'a reçu la moindre secousse. Je lisais immédiatement leurs indications et celles des minima. La lecture du premier thermométrographe ne pouvait pas m'influencer pour l'estimation des dixièmes dans les autres; car, à cause du déplacement des zéros, j'ignorais la valeur réelle du nombre de degrés que je lisais sur l'échelle. Pendant toute la durée de ces expériences, les thermométrographes ne sont pas sortis de nos mains, et j'ai l'assurance qu'ils n'ont jamais été chavirés. L'ensemble de toutes ces précautions, et l'accord souvent remarquable de leurs indications, me donnent une confiance beaucoup plus grande dans ces résultats que dans ceux que j'ai obtenus en pleine mer avec ces mêmes instruments; car un navire à la voile n'est jamais immobile comme un canot à l'ancre, et, par conséquent, les thermométrographes prennent des positions

*Décroissement de la température dans les couches comprises entre 25 et 135 mètres de profondeur.*

| NUMÉROS des expériences. | DIFFÉRENCE en mètres. | DÉCROISSEMENT pour 100 mètres. |
|---|---|---|
| 11 | 53 | 5°,51 |
| 10 | 68 | 2,74 |
| 8 | 66 | 2,85 |
| 9 | 66 | 3,47 |
| 12 | 76 | 3,96 |
| 6 | 82 | 2,40 |
| 7 | 86 | 2,70 |
| Moyennes.... | 71 | 3,38 |

On voit que, dans les couches profondes, le décroissement moyen est plus rapide de 1°,19 pour 100 mètres qu'entre la surface et le fond de la mer. Nous trouverons la confirmation de cette vérité dans l'étude que nous allons faire du décroissement de la température, à partir de la surface, pour les profondeurs qui ne dépassent pas 70 mètres. En effet, le tableau suivant nous fait voir qu'entre ces limites il y a tantôt un décroissement très-faible, tantôt même un accroissement de la température avec la profondeur : fait important, dont nous discuterons les causes dans les réflexions qui embrasseront l'ensemble des observations sur la température de la mer dans le voisinage des glaciers de Magdalena-Bay.

*Décroissement et accroissement de la température à des profondeurs moindres que 70 mètres.*

| PROFONDEURS en mètres. | DÉCROISSEMENT pour 100 mètres. | PROFONDEURS en mètres. | ACCROISSEMENT pour 100 mètres. |
|---|---|---|---|
| | o | | o |
| 24 | 1,21 | 23 | 0,91 |
| 49 | 0,55 | 24 | 3,29 |
| 49 | 0,14 | 36 | 0,67 |
| 57 | 1,05 | 36 | 0,11 |
| 71 | 1,69 | 49 | 1,53 |
| Moyenne..... | 0,93 | Moyenne..... | 1,30 |

En jetant les yeux sur ce tableau, on est d'abord frappé de l'extrême irrégularité, soit de l'accroissement, soit du décroissement, dans les diverses expériences. Le décroissement varie de $0^o,14$ à $1^o,69$ pour 100 mètres; l'accroissement de $0^o,11$ à $3^o,29$ : écarts considérables, si on les compare à l'accord qui existe entre les expériences dans le tableau de la page précédente, et surtout dans celui du t. XXIV, p. 235 de ce Recueil. Ces irrégularités sont donc nécessairement dues à une cause d'une intensité variable et agissant d'une manière intermittente et irrégulière : cette cause, c'est l'action réfrigérante des glaciers et des glaces flottantes.

*Décroissement de la température pour de petites profondeurs.* — Étudions d'abord les cas où la température *décroît* avec la profondeur. Toutes les expériences où la surface de la mer a été trouvée plus chaude que les couches inférieures ont été faites à une assez grande distance des glaciers et des glaces flottantes. Dans la sonde la plus rapprochée du glacier (tableau page 190, n° 9), le canot était mouillé à 300 mètres au moins du glacier du fond, par 49 mètres de profondeur, et pendant la marée montante, c'est-à-dire à un moment où la mer ne baigne pas encore la surface inférieure du glacier. La seconde, n° 8, a été faite à

360 mètres du glacier, également par la marée montante.

Dans toutes les autres expériences, le canot était à une distance beaucoup plus grande du glacier et des glaces flottantes. On comprend dès lors que la surface de la mer n'étant point refroidie, la température ait été décroissante, comme elle l'est toujours quand les couches d'eau salée se superposent dans l'ordre de leurs densités. La faiblesse du décroissement, comparée à celui que nous donnent les tableaux précédents, pages 179 et 180, démontrent de nouveau que ce décroissement n'est pas uniforme, mais s'accélère avec la profondeur. C'est une conséquence à laquelle nous avions déjà été amenés par la comparaison de ces tableaux.

*Accroissement de la température pour de petites profondeurs.* — A des profondeurs moindres que 50 mètres, la température a été quelquefois supérieure à celle de la surface, comme le prouve la quatrième colonne du tableau précédent et l'inspection de la *Pl. I.* La réalité du phénomène ne saurait être contestée; car les températures intermédiaires entre la surface et le fond, qui dénotent cet accroissement, sont les moyennes des indications concordantes de trois ou cinq thermomètres à déversement, comme le prouve le tableau page 190. Très-différent dans les cinq expériences, cet accroissement est en moyenne de 1°,30 pour 100 mètres. Nous retrouvons ici, sur une petite échelle, et dans une baie, le phénomène observé par Scoresby, en pleine mer, pendant les mois d'avril et de mai. Il reconnaît les mêmes causes, le refroidissement de la surface par des masses de glaces. Leur fusion abaissant sans cesse la température de la surface, celle-ci est plus froide que les couches inférieures, jusqu'à ce que les glaces flottantes soient entraînées au large, et que les couches aient eu le temps de se disposer suivant l'ordre de leurs densités relatives. Aussi, trois de ces sondes sur cinq sont-elles les plus rapprochées des glaciers du fond [illegible] Pointe aux Tombeaux; les distances sont 160, [illegible] mètres. Toutes les sondes, au

contraire, qui donnent des températures décroissantes, sont à des distances plus grandes du glacier et des glaces flottantes. Mais je ne saurais expliquer pourquoi la température était croissante dans les expériences n[os] 2 et 3, qui ont été faites loin des glaciers. Dans l'une d'elles, il y avait quelques glaces flottantes autour du canot; dans l'autre, faite à l'entrée de la baie, la mer était libre. Ce sont là de ces effets des vents, des courants et des marées, qui échappent à l'analyse la plus attentive.

*Températures du fond inférieures à zéro.* — Il me reste à parler des températures inférieures à zéro, que j'ai trouvées au fond de la mer dans Magdalena-Bay. Si l'on a égard aux précautions minutieuses que j'ai employées, et qui sont exposées page 177, on ne saurait jeter aucun doute sur ces températures, quoiqu'elles aient été déterminées à l'aide de thermométrographes. Une dernière remarque suffira, d'ailleurs, pour lever tous les scrupules. Dans ce genre d'instrument, où la cuvette est en haut, toutes les causes d'erreur qui peuvent agir sur l'index du *minimum*, telles que la pression sur le réservoir, la poussée de l'index, sa chute, suite de secousses; toutes ces causes, dis-je, tendent à donner des températures trop hautes. Néanmoins, si l'on consulte la septième colonne du tableau page 190, qui contient les indications *brutes* des thermométrographes, on reconnaît qu'elles sont toutes *au-dessous* de zéro dès que la profondeur dépasse 70 mètres. L'existence de ces températures est d'ailleurs conforme aux lois de la physique, puisque le maximum de densité et le point de congélation de l'eau de mer sont tous deux au-dessous du zéro des thermomètres. C'est le résultat concordant des expériences de MM. Marcet (1), A. Erman (2) et Des-

(1) On the specific gravity and temperature of sea water (*Philosophical Transactions for* 1819, page 161).

(2) Ueber die Ausdehnung der Meerwassers zwischen + 8° und — 3° R. (*Poggendorff's Annalen der Physik*, tome XII, page 463; 1828).

pretz (1). Les températures inférieures à zéro étaient toujours celles de la couche qui recouvrait le fond de la mer à des profondeurs plus grandes que 70 mètres. La profondeur moyenne à laquelle elles ont été trouvées est de 110 mètres, la moindre de 73, la plus grande de 136. Dans deux expériences, où le fond se trouvait par 23 et 36 mètres de profondeur, la température était encore supérieure à zéro.

On est tenté de supposer à priori que les couches les plus profondes doivent être aussi les plus froides. Il en serait, je crois, ainsi sans l'influence perturbatrice des glaces, des marées et des courants. Mais ces actions troublent sans cesse l'état statique de la masse liquide. En voici la preuve : c'est à la distance de 1350 mètres du glacier du fond, et à 110 mètres de profondeur, que j'ai trouvé la température la plus basse, — 1°,91 ; tandis qu'à 300 mètres plus près, et à 136 mètres de profondeur, le thermomètre ne descendait qu'à — 1°,78. Toutefois, la température la moins basse, — 1°,29, est aussi à la plus faible profondeur, 73 mètres, et dans les moyennes, la loi de la superposition des couches suivant leur densité se révèle par l'étude des températures inférieures à zéro, comme dans l'examen de celles qui sont au-dessus du point de congélation. En effet, si l'on divise ces expériences en deux groupes, l'un comprenant les sondes moindres que 110 mètres, l'autre celles où la profondeur est plus grande, on obtient les résultats suivants :

| | Moyennes. |
|---|---|
| A la profondeur moyenne de 87 mètres . . . . . . . . . | — 1°,61 |
| A la profondeur moyenne de 123 mètres. . . . . . . . . | — 1 ,79 |

La température de — 1°,75 correspondait à la profondeur moyenne de 110 mètres, et la couche dont la température était celle de la glace fondante se trouvait comprise

(1) Recherches sur [illegible] um de densité de l'eau et des dissolutions aqueuses (*Annales d*[illegible] *Physique*, 2e série, tome LXX, page 5[illegible]).

entre 60 et 70 mètres environ. Dans son Mémoire, M. Despretz fixe à — 2°,55 le degré de la congélation de l'eau de mer dans l'état d'agitation. La plus basse de nos températures est encore supérieure de 0°,64 à ce point, et de 1°,83 au maximum de densité, que M. Despretz fixe à — 3°,67. Mes expériences sous-marines confirment donc les résultats que ce physicien a obtenus dans le cabinet; car, dans la baie de la Madeleine, les couches dont la température était au-dessous de zéro remplissaient les dépressions du fond de la mer, tandis que les hauts-fonds étaient recouverts d'eau supérieure à zéro.

L'existence de couches à température inférieure à zéro dans Magdalena-Bay n'est point difficile à comprendre. Elle dépend de la même cause qui a produit les températures croissantes avec la profondeur, que Parry et Scoresby ont trouvées en avril et mai. Au commencement de l'hiver du Spitzberg, savoir, en octobre ou en novembre, les couches d'eau refroidies jusqu'à — 1 degré ou — 2 degrés, au contact d'un air inférieur de plusieurs degrés à zéro, descendent, en vertu de leur densité, dans les parties les plus profondes; puis, le froid devenant de plus en plus intense, la température de la mer s'abaisse sans cesse jusqu'à ce qu'elle gèle à la surface. Deux causes conspirent alors à maintenir les couches profondes à l'état liquide : 1° la croûte de glace qui les défend contre le froid de l'hiver; 2° la chaleur dégagée par la congélation successive des couches d'eau qui sont en contact avec la face inférieure de cette croûte solide, et augmentent son épaisseur en s'ajoutant à elle. Au mois de mai ou de juin, la mer dégèle; mais la présence des glaciers et des glaces flottantes empêche le réchauffement de la surface, et, par suite, celui du fond. Les eaux du *Gulfstream*, pénétrant plus difficilement dans les baies, ne se mêlent point à ces eaux intérieures; et les couches les plus froides étant aussi les plus lourdes, le fond de la mer est toujours recouvert d'une couche dont la température reste inférieure

à zéro pendant tout le cours de l'année. C'est un phénomène analogue à celui que présentent les lacs de la Suisse. A de grandes profondeurs, l'eau y conserve toujours une température qui oscille autour de 4 degrés, tandis qu'en été la surface s'échauffe souvent jusqu'à 15 ou 18 degrés, et se gèle quelquefois en hiver. Cette comparaison fait voir, ce me semble, d'une manière évidente, combien la connaissance du degré auquel l'eau douce et l'eau salée atteignent leur maximum de densité, est importante en physique; et tout le monde comprend que, dans un lac d'eau douce du Spitzberg, qui dégèlerait en été, on trouverait une distribution de la chaleur complétement différente de celle que nous avons observée dans Magdalena-Bay.

*Résumé général des observations sur la température de la mer dans le voisinage des glaciers du Spitzberg.* — Si nous résumons en peu de mots les résultats principaux de nos observations sur la température de la mer, dans le voisinage des glaciers qui bordent les deux baies du Spitzberg que nous avons visitées, nous émettrons les propositions suivantes :

1°. Aux mois de juillet et d'août, la température de la surface, quoique très-voisine du point de congélation, est toujours supérieure à zéro;

2°. De la surface jusqu'à 70 mètres de profondeur, la température est tantôt croissante, tantôt décroissante;

3°. A partir de 70 mètres jusqu'au fond, elle est toujours décroissante;

4°. Le décroissement de la température, entre la surface et le fond, n'est pas uniforme; il va en s'accélérant avec la profondeur;

5°. Entre la surface et 70 mètres de profondeur, la température n'est jamais inférieure à zéro;

6°. A partir de 70 mètres, la température de la couche qui recouvre le fond de la mer est au-dessous de zéro;

7°. En moy [illegible] pérature de cette couche est de

— 1°,75, et, par conséquent, supérieure à celle du maximum de densité et du point de congélation de l'eau salée;

8°. Ces faits s'expliquent aisément, si l'on se rappelle que le maximum de densité et le point de congélation de l'eau de mer sont à plusieurs degrés au-dessous de zéro, et si l'on a égard aux influences complexes, intermittentes et d'intensité variable, exercées par la solidification de la surface pendant l'hiver, les glaciers, les glaces flottantes, les marées et les courants.

*Applications.* — Ces résultats sont fertiles en applications à la physique du globe. Les températures croissantes avec la profondeur en avril et mai nous montrent qu'en hiver la surface se refroidit plus que le fond; par conséquent, c'est à la surface et non au fond que la mer gèle en premier lieu. La formation de glace de fond (*grundeis*) y est donc aussi impossible que dans les lacs d'eau douce. Scoresby a décrit avec détail les phénomènes qui accompagnent la congélation de la mer à sa surface (1). Il n'a jamais observé de *grundeis*, pas plus que John Ross, qui avait imaginé un instrument appelé *deep sea clamms,* avec lequel il ramenait la vase du fond de la mer de Baffin, dans le but spécial d'élucider cette question (2). Non-seulement cette vase n'était pas gelée, mais elle renfermait ordinairement des animaux vivants.

La température de la mer, à la surface, étant supérieure à zéro en juillet et août, même dans le voisinage des glaciers du Spitzberg, il est facile de se rendre compte de la démolition incessante de ces glaciers et de la formation des glaces flottantes. Ces glaciers, comme tous les autres, sont animés d'un mouvement de progression, dont le maximum de vitesse coïncide avec l'époque du dégel (3). Parvenu à

---

(1) *Account of the arctic regions,* tome I, page 238.

(2) *A voyage of discovery in H.-M. ships Isabella and Alexander, for the purpose of exploring Baffins bay,* Appendix, page CXXXV.

(3) *Voyez,* sur ce sujet, AGASSIZ, *Nouvelles études et expériences sur les glaciers,* page 435. — 1847.

la mer, le glacier continue à marcher ; mais il fond au contact de l'eau, qui est supérieure à zéro. Il en résulte qu'il surplombe la mer, et s'avance ainsi au-dessus d'elle. A la marée haute, il repose sur l'eau : à la marée basse, on voit très-bien l'intervalle qui les sépare ; mais alors il se démolit et s'écroule. Ces débris, entraînés au large, sont les glaces flottantes. Elles ne sauraient être bien hautes dans les baies que j'ai visitées, puisque leur partie émergée n'est qu'un huitième environ (1) de la hauteur totale de l'escarpement des glaciers. Or, le plus élevé d'entre eux, celui de la Pointe aux Tombeaux, avait 76 mètres de haut. Il aurait donc pu fournir des glaçons de 10 mètres environ d'élévation ; mais il est rare qu'une portion du glacier se détache sans se briser en fragments : aussi, la plupart des glaçons n'avaient-ils pas plus de 3 à 5 mètres de haut (2). C'était ce que les Anglais ont désigné sous le nom de *brash* ou *drift ice* (3).

Dans la baie de Baffin, au contraire, les glaciers descendent dans la mer sans être fondus par elle. John Ross a décrit et figuré (4), au nord du cap de Dudley-Digges, un glacier qui s'avançait de 1 800 mètres au delà du rivage. Aussi, dans ces parages, les glaces flottantes dépassent-elles souvent la mâture des navires ; ce qui leur a fait donner le nom de *icebergs*, ou montagnes de glace (5). Cependant cette partie visible est le huitième au plus de l'escarpement terminal du glacier ; mais cet escarpement

---

(1) Densité de la glace de glacier analogue à celle du Spitzberg, 0,878 ; densité de l'eau de mer, 1,023 (*voyez* 3e série, tome XXIV, page 226).

(2) *Voyez*, pour plus de détails, les observations sur les glaciers du Spitzberg, comparés à ceux de la Suisse. *Bibliothèque universelle de Genève*, 2e série, tome XXVIII, page 139; 1840; — *Edinburgh new philosophical Journal*, tome XXX, page 284; 1841; — et *Voyages au Spitzberg de la corvette* la Recherche : Géogr. phys., tome I, page 226.

(3) SCORESBY, *An account of arctic regions*, page 226.

(4) *A voyage of di* [illegible] *H. M. ships Isabella and Alexander, for the purpose of exploring* [illegible] 141. — 1819.

(5) *Voyez* ibid., P [illegible] III et CXLI.

ayant pour hauteur totale la somme de la partie immergée qui repose sur le fond de la mer, et de la portion immergée qui s'élève au-dessus des flots, les navigateurs trouvent (1) des montagnes de glaces échouées par 72, 113 et même 180 mètres de profondeur.

La hauteur des glaces flottantes est donc une conséquence de la puissance des glaciers, combinée avec la température et la profondeur de la mer près du rivage. Sur les côtes du Spitzberg, baignées par les eaux tièdes du *Gulfstream*, les glaces flottantes sont peu élevées, parce que les glaciers sont fondus à leur base dès qu'ils dépassent le rivage. Dans la baie de Baffin (2), où le *Gulfstream* ne pénètre pas, la température de la surface de l'eau est presque toujours au-dessous de zéro, et les glaciers s'avancent dans la mer en glissant sur son fond, et sans être diminués à leur base.

On serait tenté de croire, au premier abord, que toute vie végétale et animale doit être éteinte dans les eaux si froides qui baignent les glaciers du Spitzberg. Rien de plus erroné : des ours blancs, des dauphins, des phoques et des milliers d'oiseaux marins, tels que les mouettes, les pétrels, les guillemots, les stercoraires, se meuvent avec rapidité à leur surface; des millions de clio et de béröe flottent suspendus dans leur sein; des crustacés et des mollusques vivent au milieu des algues qui bordent le rivage. Quelques poissons se tiennent dans leurs profondeurs, où habitent des oursins et des térébratules. Preuve bien frappante que la vie organique peut encore se maintenir, même au milieu des circonstances les plus défavorables à l'accomplissement de ses fonctions.

---

(1) *A voyage of discovery in H.-M. ships Isabella and Alexander, for the purpose of exploring Baffin's bay*, pages 58 et 136.

(2) *Voyez* le paragraphe sur les glaciers et les glaces flottantes de la baie de Baffin, dans les Observations sur les glaciers du Spitzberg, *Voyages de la Recherche*: Géographie physique, tome I, page 182, et *Bibliothèque universelle de Genève*, 2e série, tome XXVIII, page 165. — 1840.

**Tableau n° I. — *Températures de la mer, observées dans le voisinage des glaciers de Magdalena-Bay* (Spitzberg).**

Lat. N. 79° 34′. Long. E. 8° 49′.

| NUMÉROS des observations. | DATES. 1839. | DURÉE de l'immersion | PROFONDEURS en mètres. | TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. | | | | | | | MARÉE. | ÉTAT DES GLACES FLOTTANTES. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Minima entubés. | Moyen. probables. | Thermométrographes nus. | Therm. corrigés de la pression et de l'index. | Moyen. | Surface de la mer. | Air. | | |
| 1 | 1er août. h m 6.30 S. | h m 0.40 | 73 | 1, 2, 3, 4 } entièrement déversés. | | B — 1°,10 | — 1°,29 | — 1°,29 | 0°,7 | 1°,0 | Montante. | Au milieu des glaces flottantes. |
| 2 | 10.0 S. | 1.40 | 24 | 3 1°,05<br>4 1,81<br>5 0,93 | 0°,99 | A 0,65 | 0,52 | 0,52 | 0,2 | 0,9 | Descendante. | A bord de la corvette. Quelques glaces à tribord. |
| 3 | 2 août. 4.00 S. | 1.00 | 36 | 2 0,88<br>3 0,81<br>4 0,79<br>5 0.89 | 0,84 | A 0,90<br>B 1,08 | 0,75<br>0,93 | 0,84 | 0,6 | 3,6 | Montante. | Point de glaces. |
| 4 | 7.30 S. | 0.51 | 28 | 1 0,69<br>3 0,63<br>4 0,60<br>5 0,53 | 0,61 | A 0,70<br>B 0,85 | 0.57<br>0,72 | 0,64 | 0,4 | » | Haute mer. | Point de glaces. |

Les températures marquées d'un astérique sont intermédiaires entre la surface et le fond de la mer.
La 8e colonne contient les indications des thermométrographes corrigés de la poussée de l'index 0°,1 et de la pression 0°,13 pour 100 mètres d'eau.

[Suite.] Tabl. n° I. *Températures de la mer, observées dans le voisinage des glaciers de Magdalena-Bay* (Spitzberg).

Lat. N. 79° 34′. Long. E. 8° 49′.

| NUMÉROS des observations. | DATES 1839. | DURÉE de l'immersion | PROFONDEURS en mètres | TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. | | | | | | | MARÉE. | ÉTAT DES GLACES FLOTTANTES. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Minima entubés. | Moyen. probables. | Thermométrographes nus. | Therm. corrigés de la pression et de l'index. | Moyen. | Surface de la mer. | Air. | | |
| 5 | 2 août.<br>h m<br>9.30 S. | h m<br>0.45 | m<br>86 | 2, 3, 4, 5 } entièrement déversés. | | A — 1°70<br>B — 1,20 | — 1°,91<br>— 1,41 | — 1°,66 | 0°,1 | » | Descendante. | Quelques glaces flottantes |
| 6 | 4 août.<br>3.30 S. | 1.00<br>1.10 | *36<br>118 | 1 *0°,36<br>2 *0,28<br>3 *0,09<br>3, 4 } entièrement déversés. | 0°,24 | C *1,40<br>D — 0,40<br>A — 1,55<br>B — 1,55<br>E — 1,35 | *1,26<br>— *0,40<br>— 1,80<br>— 1,80<br>— 1,60 | *0,35<br>— 1,73 | 0,2 | 3°,5 | Basse mer. | Point de glaces flottantes dans le voisinage. |
| 7 | 5.30 S. | 0.50<br>1.05 | *24<br>110 | 2 *0,41<br>3 *0,41<br>3, 4 } entièrement déversés. | *0,41 | C *0,22<br>D *0,27<br>A — 1,65<br>E — 1,70 | *0,25<br>— 1,89<br>— 1,94 | *0,25<br>— 1,91 | 0,7 | 3.7 | Montante. | Quelques glaces flottantes, distantes de 300 mètres environ. |
| 8 | 6 août.<br>9.00 S. | 1.22 | *57<br>123 | 2 *0,14<br>3 *0,04<br>4 *0,12 | *0,10 | A — 1,50<br>C — 1,50<br>D — 1,55<br>E — 1,55 | — 1,76<br>— 1,76<br>— 1,81<br>— 1,81 | — 1,78 | 0,7 | 6,9 | Montante. | Il y a quelques petits fragments, mais point de grosses masses flottantes sur toute la baie. |

[Suite.] Tabl. n° I. *Températures de la mer, observées dans le voisinage des glaciers de Magdalena-Bay* (Spitzberg).
Lat. N. 79° 34′. Long. E. 8° 49′.

| NUMÉROS des observations. | DATES. 1839 | DURÉE de l'immersion | PROFONDEURS en mètres. | TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. Minima entubés. | Moyen. probables. | Thermométrographes nus. | Therm. corrigés de la pression et de l'index. | Moyen. | Surface de la mer. | Air. | MARÉE. | ÉTAT DES GLACES FLOTTANTES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 7 août. 8h S. | h m 1 10 | *49 | 1 *0°,38<br>3 *0,65<br>4 *0,54<br>5 '0,56 | *0°,53 | | | | 0°,8 | 2°,7 | Montante. | Quelques petits fragments près du canot ; une masse énorme à 1 000 mètres de distance environ. |
| | | 1.20 | 115 | | | A — 1°,55<br>C — 1,50<br>D — 1,50<br>E — 1,50 | — 1°,80<br>— 1,75<br>— 1,75<br>— 1,75 | — 1°,76 | | | | |
| 10 | 10 S. | 1.00 | *71 | 2, 3, 5 } entièrement déversés.<br>4 '0,02 | | | | | 1,2 | 1,7 | Montante. | Une masse énorme à 900 m. de distance environ ; d'autres échouées à l'entrée de la baie. |
| | | 1.00 | 136 | | • | A — 1,45<br>C — 1,65<br>D — 1,40<br>E — 1,50 | — 1,73<br>— 1,93<br>— 1,68<br>— I,78 | — 1,78 | | | | |
| 11 | 8 août. 4 S. | 0.55 | *49 | 1 *1,20<br>2 *0,83<br>3 *1,16<br>4 *0,86<br>5 *1,21 | *1°,05 | | | | 0,3 | 2.7 | Descendante. | Dans le voisinage d'une énorme glace flottante ; d'autres [illegible] [illegible] à l'entrée de la baie. |
| | | | | | | A — 1,60<br>C — 1,70<br>D — 1,60<br>E — 1,65 | — 1,83<br>— 1,98<br>— 1,83<br>— 1,88 | — 1,87 | | | | |

[Suite.] Tabl. n° I. *Températures de la mer, observées dans le voisinage des glaciers de Magdalena-Bay* (Spitzberg).

Lat. N. 79°34'. Long. E. 8°49'.

| NUMÉROS des obser-vations. | DATES. 1839. | DURÉE de l'immersion | PROFONDEURS en mètres. | TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. | | | | | | | MARÉE. | ÉTAT DES GLACES FLOTTANTES. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Minima entubés. | Moyen. probables. | Thermo-métrographes nus. | Therm. corrigés de la pression et de l'index. | Moyen. | Surface de la mer. | Air. | | |
| 12 | 8 août. 6h S. | 1h 5m | * | 2 *1,05<br>3 *1,24<br>4 *1,05<br>5 *1,18 | 1°,13 | | | | 1°,2 | 0°,7 | Descendante. | Point de glaces près du canot. Sept grosses masses sont entre le canot et le large, à 1 800 mètres de distance. |
| | 6 S. | 1.2 | 125 | | | A — 1°,60<br>C — 1,65<br>D — 1,55<br>E — 1.70 | — 1,86<br>— 1,91<br>— 1,81<br>— 1,96 | — 1°,88 | | | | |

# SUR LE MAGNÉTISME POLAIRE DANS LES MINÉRAUX ET DANS LES ROCHES;

Par M. DELESSE.

PREMIER MÉMOIRE.

Dans une publication récente, M. Fournet (1) a résumé les recherches qui ont été faites jusqu'ici sur les substances minérales magnétiques; sans revenir sur les sujets déjà traités avec détail par M. Fournet, et pour lesquels je ne saurais mieux faire que renvoyer à son Mémoire, je vais exposer le résultat d'expériences qui avaient pour objet le magnétisme polaire dans les minéraux et dans les roches, ainsi que dans les verres, son étude dans une substance minérale cristallisée ou non cristallisée, homogène ou hétérogène, agrégée ou désagrégée.

1. *Procédé d'aimantation.* — Je fais d'abord connaître le procédé suivi pour l'aimantation. Si on fait passer le courant de la pile (2) autour d'un fer à cheval en fer doux, ce dernier devient un aimant, et les deux extrémités prennent des pôles de nom contraire; en mettant une substance magnétique en contact avec les extrémités du fer à cheval, elle deviendra *magnétipolaire*. Si, aux extrémités du fer à cheval, on place deux cylindres en fer doux ayant même grosseur que lui, et qu'on rapproche ces cylindres jusqu'à les amener au contact suivant une de leurs arêtes verticales, ce qui revient à réunir les deux branches du fer à cheval, il se développera mutuellement dans chacun des cylindres une grande quantité de fluides magnétiques qui seront accumulés jusqu'à une petite distance de part et

(1) Fournet, *Aperçus sur le magnétisme des minerais et des roches, et sur les causes de quelques anomalies du magnétisme terrestre.* Société d'Agriculture de Lyon; 1848.

(2) Je dois à l'[illegible] M. Person, mon collègue à la Faculté des Sciences de Besan[illegible] [illegible] physique employés dans ces recherches.

d'autre de l'arête de contact : c'est ce qu'il est facile de constater; car, en approchant une aiguille aimantée, on reconnaît d'abord que les fluides magnétiques sont de nom contraire, mais de même nom que la branche du fer à cheval avec laquelle ils se trouvent en contact, ainsi que MM. Van Rees et Poggendorff (1) l'avaient déjà observé : de plus, en répandant de la limaille de fer sur les cylindres, on voit qu'elle adhère principalement le long de l'arête de contact et surtout *au point de contact* des cercles formant la base des cylindres. Comme une très-grande quantité de fluides magnétiques de noms contraires se trouve accumulée en ce *point*, on conçoit que si on vient y appliquer une substance magnétique, elle deviendra encore *magnétipolaire*.

D'après cela, le *procédé* à suivre pour l'*aimantation* était très-simple : on pouvait, en effet, faire glisser la substance à aimanter, soit suivant la tangente commune aux deux cercles formant la base des cylindres de fer doux, soit suivant la ligne des centres des mêmes cercles, ce qui donnait lieu à deux procédés inverses de ceux de la *simple* et de la *double* touche, dans lesquels l'aimant aurait été fixe et au contraire la substance à aimanter mobile; généralement je me suis contenté d'appliquer pendant quelques instants une face plane de la substance au point de contact des deux cercles : ce procédé d'aimantation qui a été employé présente quelques avantages qu'il importe de signaler.

D'abord il peut servir à aimanter la substance, quelque petite qu'elle soit, et lors même qu'elle n'aurait qu'un millimètre de dimension, comme cela avait lieu pour certains cristaux qui ont été essayés, car les deux fluides magnétiques sont accumulés en un point mathématique qui est le point de contact des deux cercles; tandis que, si l'on em-

(1) *Bibliothèque universelle de Genève* d'après Poggendorff (*Annales*, juin 1848, page 213).

ployait l'électro-aimant, la substance devrait avoir une dimension au moins égale à la distance entre les deux extrémités du fer à cheval.

De plus, le rapprochement des cylindres développe mutuellement dans chacun d'eux une quantité beaucoup plus grande de fluides magnétiques de nom contraire (1) : la réunion des pôles qui résulte de ce rapprochement donne lieu à une concentration des deux fluides en un même point, et double les actions de décomposition qui seraient exercées séparément sur une molécule du fluide neutre de la substance; car il est évident que ces actions agissent dans le même sens, et tendent toutes deux à la décomposition du fluide neutre. Ainsi le procédé qui vient d'être décrit est préférable aux procédés ordinaires, en ce qu'il permet d'aimanter très-facilement une substance quelque petite qu'elle soit : l'aimantation sera très-énergique, et à l'aide d'un courant assez faible on conçoit même qu'on pourra obtenir la saturation; à égalité de courant, l'aimantation sera d'ailleurs beaucoup plus énergique qu'elle ne l'eût été avec le fer à cheval de l'électro-aimant.

Après que la substance avait été soumise à l'aimantation, on essayait si elle avait pris des pôles en la présentant à une aiguille astatique, ou préférablement à une petite aiguille de boussole rendue très-sensible par la méthode du double magnétisme d'Haüy (2). Pour des expériences dans lesquelles le magnétisme développé est très-faible, on pourrait d'ailleurs employer le sidéroscope de Lebaillif (3).

En opérant d'après le procédé qui vient d'être décrit, j'ai recherché quelles étaient les substances qui pouvaient devenir *magnétipolaires*, lorsqu'elles ne l'étaient pas déjà naturellement.

---

(1) Dans des recherches de MM. Plucker et Œrsted sur le magnétisme, le rapprochement des *pièces polaires* (anker) a servi également à augmenter l'intensité des phé[illegible] agnétiques et diamagnétiques.

(2). *Voir* Hauy, [illegible]

(3) *Éléments de* [illegible] son, page 554.

Avant de les énumérer, il importe de présenter quelques remarques sur certaines propriétés générales des substances magnétipolaires.

2. *Force coercitive.* — On a donné le nom de *force coercitive* à la force qui, dans l'acier par exemple, s'oppose à la recomposition des deux fluides magnétiques lorsqu'ils sont séparés; toutes les substances dans lesquelles on peut constater le développement du magnétisme polaire ont donc de la force coercitive; elle n'est pas égale pour toutes les substances magnétiques; mais quoi qu'il en soit pour le fer oligiste, la pyrite magnétique, etc., et, en général, pour les roches ainsi que pour toutes les substances que j'ai essayées, qu'elles fussent homogènes ou hétérogènes, cristallisées ou non cristallisées, agrégées ou désagrégées, je n'ai pas observé de recomposition du fluide magnétique après plusieurs mois : par conséquent, l'oxygène, le soufre, le phosphore, le silicium, etc., donnent, aussi bien que le carbone, de la force coercitive au fer, en se combinant avec lui. Généralement on doit admettre que toute substance magnétique possède une certaine *force coercitive* variable avec sa composition chimique, mais ne devenant nulle ou à peu près nulle que dans le fer doux et peut-être dans quelques autres métaux, qui présentent à cet égard une exception très-remarquable.

3. *Substance magnétipolaire brisée.* — J'ai recherché si en brisant, suivant sa ligne moyenne, un minéral, une roche ou bien un verre rendu magnétipolaire par l'électro-aimant, les deux parties brisées formeraient encore deux aimants entiers : parmi les substances que j'ai soumises à cette épreuve, je puis mentionner le fer oligiste, la pyrite magnétique, le basalte, ainsi que les verres obtenus en fondant différentes roches dans des fours de verrerie. J'ai constaté que toutes ces substances se comportaient absolument comme un barreau d'acier; à une certaine distance du pôle déjà existant, il s'en développe un autre de nom

contraire dont la position dépend de la forme et des dimensions de la partie brisée.

4. J'ai reconnu de plus, dans ces expériences, que la percussion peut accroître le pouvoir magnétiqne, au point que des substances faiblement magnétiques, comme le basalte, attirent de la limaille de fer dans celles de leurs parties qui ont subi le choc du marteau.

Je passe maintenant à l'énumération rapide des substances dans lesquelles on peut développer le magnétisme polaire, et je m'occupe successivement des *minéraux*, des *roches* et des *verres*.

5. *Toute substance magnétique peut devenir magnétipolaire.* — *Minéraux.* J'ai constaté d'abord que l'acier, la fonte, l'oxyde des battitures, le fer oxydulé, le fer oxydulé titané et même la franklinite prennent facilement des pôles.

Ensuite j'ai examiné un grand nombre de fers oligistes, très-nettement cristallisés et aussi purs que possible, qui provenaient de l'île d'Elbe, de Suède, de Norwége, des Vosges, du Dauphiné, des Alpes, du cap Fer entre Bone et Philippeville, des fers spéculaires des volcans de l'Auvergne et du Vésuve, et même des fers hématites, etc. : souvent ils étaient déjà naturellement magnétipolaires, mais en tous cas ils étaient toujours susceptibles de le devenir. Cependant la martite ou le peroxyde de fer octaédrique de Bolivia, au Pérou, m'a présenté une exception, et je n'ai pu d'une manière nette y constater des pôles *sensibles*; il faut ajouter, du reste, que le cristal que j'ai soumis à l'expérience, bien que très-régulièrement formé, m'a paru avoir été pseudomorphosé et n'être qu'une matière argileuse, pénétrée par un peu de peroxyde de fer : ce fait est donc particulier au cristal examiné, et il n'en serait pas de même pour d'autres fers oligistes octaéd[illegible] que ceux qui ont été signalés au Pérou, à F[illegible]ésuve, par MM. Breithaupt,

Carrière et Scacchi. La vivacité avec laquelle l'aiguille était attirée ou repoussée par chaque cristal de fer oligiste était beaucoup plus grande après l'aimantation qu'avant; elle était du reste très-variable, et c'était dans l'hématite que le pouvoir magnétique était de beaucoup le plus faible.

Dès l'année 1786, Delarbre et Romé de l'Isle (1) avaient observé que les fers spéculaires de Volvic, du Puy-de-Dôme et du Mont-Dore étaient magnétipolaires; Haüy (2) et M. Fournet (3) ont ensuite généralisé ces observations, et dans ces derniers temps MM. Hausmann (4) et Henrici ont démontré que les fers oligistes et même les fers hématites peuvent devenir assez magnétiques pour attirer la limaille de fer, lorsqu'on les met en contact avec un aimant artificiel puissant : c'est aussi ce que j'ai constaté pour les pôles des cristaux de fer oligiste aimantés par l'électro-aimant.

Il résulte donc des observations qui précèdent que le fer oligiste ou le sesquioxyde de fer est bien magnétique par lui-même, et non par un mélange de fer oxydulé; c'est du reste ce qu'on peut démontrer de la manière suivante : Si on prend un cristal de fer oligiste de l'île d'Elbe et qu'on le pulvérise, on reconnaîtra qu'en promenant sur la poudre obtenue un aimant puissant en fer à cheval, il est possible d'en enlever jusqu'à la dernière parcelle. Le cristal tout entier est donc magnétique; il est bien vrai qu'il y a certaines parties qui sont plus magnétiques que d'autres, et qui sont seules attirées par le petit barreau aimanté qu'on emploie ordinairement dans les recherches de minéralogie; ces parties sont celles qui avoisinent les pôles du cristal. D'ailleurs, le magnétisme des cristaux de fer oligiste résulte encore de la propriété qu'ils ont de prendre des pôles

(1) Haüy, *Minéralogie*, tome II, page 587.
(2) Haüy, *Minéralogie*, tome II, page 588.
(3) Fournet, Mémoire déjà cité, page 8.
(4) Hausmann, *Minéralogie*, page 239.

dans toutes leurs parties, ainsi que cela sera exposé plus loin.

La pyrite de fer magnétique devient fortement magnétipolaire : j'ai aussi développé le magnétisme polaire dans le minerai de fer en grain et spécialement dans le minerai diluvien de Franche-Comté, qui est en grains aplatis et lenticulaires, dans le grenat hyacinthe, dans l'augite noir des volcans, dans la marceline, dans la triplite de Limoges, dans une tantalite et même dans des lamelles de graphite provenant d'un haut-fourneau de la Haute-Saône : tous ces minéraux sont d'ailleurs bien magnétiques par eux-mêmes et non par des mélanges de fer oxydulé ; mais comme l'appareil employé exalte les propriétés magnétiques et peut même aimanter à saturation, il devient très-facile de constater le magnétisme dans des minéraux qui, essayés à l'aiguille aimantée, n'étaient pas sensiblement magnétiques avant l'aimantation.

*Roches.* — J'ai également soumis à l'expérience un grand nombre de roches agissant sur l'aiguille aimantée, en choisissant d'abord celles qui ne contenaient que peu ou point de fer oxydulé, et j'ai reconnu que toutes, sans exception, pouvaient devenir magnétipolaires ; de ce nombre sont les mélaphyres, les porphyres pyroxéniques, les basaltes, les laves anciennes et modernes, les serpentines, etc.

La propriété d'être magnétipolaire n'est donc pas seulement particulière à quelques basaltes ou à quelques serpentines, comme de Saussure, Guyton (1), MM. Beudant (2) et de Humboldt l'avaient déjà observé, mais c'est une propriété générale, et sous l'influence d'un aimant puissant tous les basaltes et toutes les serpentines deviennent magnétipolaires : celles de ces roches qui le sont déjà naturellement doivent leur polarité à l'action de la terre, ou à l'action des fragments dans lesquels la polarité s'est déjà développée, ou à d'autres causes qui sont encore peu connues.

---

(1) *Annales de Chimi[illegible] [illegible]hysique*, 2e série, tomes XXII et XXIV.

(2) Fournet, page [illegible]

Du reste, il n'est aucunement nécessaire que des roches aient une pâte homogène pour devenir magnétipolaires, car j'ai également aimanté des schistes amphiboliques ainsi que des schistes à base de ripidolithe et de talc, contenant des cristaux de fer oxydulé qui s'y trouvaient inégalement distribués, de la chamoisite (Berthier), qui était imprégnée de fer oxydulé, et même un corindon harmophane de Chine avec quelques grains de fer oxydulé, des mélaphyres à grands cristaux de labrador, du porphyre vert antique, des hypérites, des euphotides, des serpentines avec cristaux de grenats et de diallage et avec des nodules de chlorite, des trachytes, etc. J'ai aussi constaté que les porphyres trachytiques dont la polarité avait déjà été signalée par M. Beudant (1) peuvent devenir magnétipolaires, etc. Le magnétisme polaire de ces différentes roches est quelquefois dû à un peu de fer oxydulé; mais le plus généralement il doit être attribué à d'autres minéraux faiblement magnétiques, et surtout aux silicates à base de fer qui entrent dans la composition de leur pâte.

*Verres.* — J'ai encore obtenu les mêmes résultats pour divers produits d'arts dans lesquels de l'oxyde de fer se trouve combiné avec la silice, tels que les scories provenant de l'affinage du fer par la méthode franc-comtoise, ainsi que les verres ayant une couleur un peu foncée ou riches en fer, qui ont été obtenus en fondant différentes roches à la température des fours de verrerie (2) : toujours des fluides de nom contraire *prédominent* (3) dans les parties maintenues au contact des deux cylindres.

Il est facile de conclure des observations qui précèdent, que toute substance agissant sur l'aiguille aimantée peut devenir *magnétipolaire*, et cette propriété est d'autant

(1) Fournet, page 15.

(2) Voir *Bulletin de la Société géologique*, session extraordinaire dans les Vosges en 1847.

(3) Pouillet, *Éléments de Physique*, livre III, page 9.

mieux caractérisée, que l'action exercée d'abord sur l'aiguille était plus forte.

Lorsque la substance est déjà fortement magnétique, comme le fer oxydulé et ses variétés, la pyrite magnétique, etc., et même le fer oligiste, un contact de quelques instants avec l'électro-aimant exalte assez sa puissance magnétique, pour que la limaille de fer adhère à ses pôles, quoiqu'elle n'adhérât pas avant l'aimantation.

Lorsque la substance est assez faiblement magnétique pour ne pas agir sur l'aiguille aimantée ordinaire, l'aimantation peut cependant la rendre très-sensiblement magnétique à cette aiguille et même magnétipolaire.

Enfin, on doit admettre par analogie qu'une substance qui agirait seulement sur une aiguille aimantée extrêmement délicate, comme celle du sidéroscope, deviendrait aussi magnétipolaire. Les expériences remarquables de MM. Faraday et Plucker (1), ainsi que celles de MM. Pouillet et Becquerel, ont d'ailleurs démontré que généralement les sels des métaux magnétiques sont eux-mêmes magnétiques, et il sera établi ultérieurement, d'une manière plus complète qu'on n'a pu le faire dans ce Mémoire, qu'il en est de même pour les substances minérales; par conséquent, on doit dès à présent regarder comme magnétiques, et par suite comme magnétipolaires, les minéraux ainsi que les roches qui contiennent du fer ou un métal magnétique engagé dans une combinaison quelconque, et notamment dans celles qui renferment de la silice.

6. La propriété d'être magnétique et surtout magnétipolaire a été regardée, par plusieurs minéralogistes, comme une propriété accidentelle et qui appartenait seulement à certains individus d'une même espèce minérale. Si on con-

(1) FARADAY, *Philos* *zine*. — POUILLET, *Comptes rendus de* 1846, etc. — PLUCKER, *Annales* 1846-47.

sidère les minéraux tels que les offre la nature, il est bien vrai que certains fers oxydulés et certains fers oligistes par exemple sont naturellement magnétipolaires, tandis qu'au contraire d'autres ne le sont pas; mais quoi qu'il en soit, tous peuvent devenir magnétipolaires par l'aimantation : c'est, en effet, ce que j'ai observé, sans aucune exception, dans de nombreuses expériences sur les minéraux que j'ai énumérés. Ceux de ces minéraux qui sont déjà magnétipolaires le doivent à ce que leur aimantation a lieu, soit par l'action de la terre, soit par des aimants voisins déjà formés dans la roche, soit enfin par des causes mécaniques et atmosphériques (1).

Le pouvoir magnétique des individus appartenant à une même espèce minérale varie d'ailleurs beaucoup; mais cela ne paraîtra pas surprenant si on observe que, d'après M. Barlow (2), cela a lieu aussi pour le fer, la fonte et l'acier, qui présentent cependant des différences très-légères dans leur composition; on conçoit donc qu'il doit en être de même pour des minéraux qui, indépendamment des différences de leur composition chimique, sont toujours très-impurs et renferment généralement, à l'état de mélange intime, une certaine quantité de matières étrangères.

La propriété que possède une substance d'être magnétique et, par suite, magnétipolaire est donc générale, et s'étend à tous les individus d'une même espèce minérale, bien que le pouvoir magnétique varie dans chacun d'eux.

7. Si on recherche comment les pôles sont distribués dans une substance minérale rendue magnétipolaire par un seul contact avec les deux cylindres, on reconnaît d'abord que ces pôles sont toujours au nombre de deux seulement, et cela quelle que soit d'ailleurs la forme de la surface présentée par la substance; dans un grand nombre d'expériences, je

---

(1) Pouillet, livre III, page 65. — Fournet, page 6.
(2) Becquerel, *Traité*, etc., tome II, page 362.

n'ai pas observé de *points conséquents*, et, par suite, le procédé d'aimantation qui a été décrit, pourrait être employé avec avantage à l'aimantation des aiguilles d'acier de très-petite dimension.

La masse de la substance ne se partage pas d'ailleurs en deux parties magnétipolaires, comme cela aurait lieu pour le fer doux par exemple; mais la polarité est en quelque sorte *locale* et s'observe seulement jusqu'à une assez petite distance des parties qui étaient au contact des cylindres: cette distance varie nécessairement avec la nature de la substance, et pour toutes les substances minérales que j'ai examinées, elle m'a toujours paru petite. On conçoit d'ailleurs que la surface sur laquelle la polarité se développe, augmente avec la surface de contact, au moins tant que cette dernière est inférieure à celle des deux cercles de base.

Comme il était facile de le prévoir, les pôles que prend une substance rendue magnétipolaire par l'électro aimant sont toujours de nom contraire à ceux des cylindres de fer doux avec lesquels ils se trouvent en contact.

Si on vient à placer une substance magnétipolaire au contact des cylindres de fer doux de l'électro-aimant, de manière que ses pôles se trouvent au-dessous des pôles des cylindres qui ont le même nom, ce que l'on peut faire soit en faisant tourner la substance de 180 degrés, soit en renversant le courant, on reconnaît que bientôt le magnétisme polaire est détruit dans la substance, et qu'après un contact plus prolongé, elle est redevenue magnétipolaire, mais que ses pôles sont inversés. Cette inversion des pôles a lieu au bout de quelques instants, surtout lorsqu'on augmente l'intensité du courant, et on peut la reproduire un nombre indéfini de fois dans la même substance. Parmi les principales substances sur lesquelles j'ai observé ce fait remarquable, je puis citer le fer oxydulé, le fer oligiste, la pyrite magnétique, le grenat, le basalte, la serpentine, les verres, etc.

Il est d'ailleurs facile d'inverser de cette manière les pôles d'une pierre d'aimant qui est déjà naturellement magnétipolaire; c'est ce que j'ai constaté en particulier sur un fer oxydulé polaire du Valais, ainsi que sur un autre échantillon d'une localité inconnue, qui était assez fortement magnétique pour que la limaille de fer adhérât en gerbes à ses pôles. Tralles (1) avait du reste déjà reconnu la possibilité d'inverser à l'aide d'un fort aimant les pôles de la serpentine du Heideberg, qui est naturellement magnétipolaire. Les inversions de pôles dans toutes les substances magnétipolaires peuvent donc être produites ainsi que dans un barreau d'acier, et comme leur force coercitive est bien moindre, elles ont toujours lieu avec une grande facilité.

8. *Cristaux.* — D'après les travaux de MM. Riess et G. Rose (2), lorsqu'un minéral est rendu électrique par la chaleur, ses pôles électriques sont situés sur des axes, ou du moins sur des lignes remarquables du cristal; mais il n'en est pas de même pour les pôles magnétiques que prend un cristal soumis à l'action d'un aimant : non-seulement ils ne se développent pas suivant les axes de figure, mais on peut même en faire naître autant que l'on veut.

Si, par exemple, on met une face d'un cristal de fer oligiste en contact avec les cylindres de l'électro-aimant, il se développera toujours deux pôles situés non pas sur l'un des axes du rhomboèdre, mais sur la ligne qui joint les centres des deux cercles formant la base des cylindres; si on tourne cette face d'un certain angle, on aura deux autres pôles, et ainsi de suite : on peut ainsi développer autant de pôles qu'on voudra. Cependant, à mesure qu'un pôle se rapproche d'un autre pôle de nom contraire déjà existant, l'intensité magnétique de ce dernier est diminuée et elle peut même devenir nulle. Quand on a tourné la face du cristal

---

(1) Fournet, *Magnétisme des minerais et des roches*, page 14.

(2) Sur les propriétés pyro-électriques des minéraux; par MM. Riess et G. Rose (*Annales des Mines*, tome VIII, page 41; 1845).

de 180 degrés, tous les pôles sont groupés sur une circonférence, les pôles positifs étant d'un côté d'un diamètre, et les pôles négatifs de l'autre côté. On peut, en un mot, distribuer arbitrairement les pôles, comme dans les figures magnétiques (1) tracées sur des plaques d'acier.

Ce qui vient d'être dit d'une face d'un cristal s'applique du reste à toutes les autres; les pôles déjà existants sur une face ne sont pas détruits par ceux qu'on fait naître sur une autre face, mais leur intensité magnétique peut être modifiée.

J'ai constaté ainsi qu'on peut indéfiniment charger de pôles des cristaux de fer oligiste ou de pyrite magnétique; ces cristaux se comportent à cet égard de la même manière qu'une substance non cristallisée, qu'un petit prisme de basalte par exemple, et à chaque aimantation ils prennent deux nouveaux pôles qui se développent dans la ligne des centres.

Les résultats obtenus par les physiciens relativement à la propagation de la lumière et du son dans les milieux cristallisés, ainsi que ceux que M. de Senarmont (2) a fait connaître relativement à la propagation de la chaleur dans les mêmes milieux, autorisent cependant à croire que si un cristal peut recevoir un nombre indéfini de pôles, l'intensité des pôles développés dans les mêmes circonstances par un aimant parfaitement constant doit varier dans les différentes positions que prend la ligne des pôles autour du centre du cristal, lorsque ce dernier n'appartient pas au système régulier.

9. *Substances désagrégées et hétérogènes.* — D'après ce qui précède, il était naturel de penser que le magnétisme polaire était tout à fait indépendant de l'état d'agrégation d'une substance, et que, par conséquent, si cette

(1) De Haldat, *Ar[illegible]imie et de Physique*, tome XLII, page 34.
(2) De Senarmon[illegible] *[illegible]imie et de Physique*; 1847.

substance était réduite en poudre, elle pouvait encore devenir magnétipolaire; c'est, en effet, ce qui a déjà été établi par M. de Haldat (1), et ce que j'ai vérifié par les expériences suivantes.

Des substances magnétiques pulvérulentes ont été mises, soit dans une cartouche de papier, d'après le procédé employé par M. Becquerel (2), soit dans un tube de verre; la cartouche ou le tube étaient maintenus pendant quelque temps au contact de l'électro-aimant, ou bien d'un aimant en fer à cheval, puis leurs extrémités étaient présentées successivement à une aiguille aimantée.

J'ai constaté ainsi qu'il y avait un pôle à chacune des extrémités seulement, et que ce pôle était toujours de nom contraire à celui de l'aimant avec lequel cette extrémité se trouvait en contact.

Les substances qui ont été soumises à l'essai sont la limaille de fonte, plusieurs fers oxydulés, le fer oxydulé titané, le fer oxydulé mélangé de gangue amphibolique, le fer oxydulé mélangé de quartz, le platine natif, ainsi qu'un minerai d'iridium et d'osmium des sables platinifères de l'Oural.

Toutes ces substances prennent deux pôles, lors même qu'elles sont mélangées, comme cela avait lieu pour le fer oxydulé, avec des matières peu magnétiques ou même diamagnétiques, telles que le quartz (Faraday); mais il est facile de reconnaître cependant que l'intensité magnétique de ces pôles est toujours très-faible, même pour le fer oxydulé, et incomparablement beaucoup plus faible que si on avait aimanté un barreau de fer oxydulé de même grosseur que la cartouche. Ce résultat s'accorde, du reste, très-bien avec celui obtenu par M. Faraday (3), qui a constaté que différentes substances magnétiques, et entre autres le peroxyde de

---

(1) De Haldat, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXV.
(2) Becquerel, *Traité*, etc., pages 391 et 469.
(3) *Philosophical Magazine*; Octobre 1846, page 254.

fer, étant réduites en poudre et mises dans des cartouches, ne venaient se placer qu'avec beaucoup de lenteur dans la ligne des pôles d'un électro-aimant; d'où il a conclu que la désagrégation d'une substance diminue fortement sa puissance magnétique. Ainsi que l'observe, d'ailleurs, M. de Haldat, si l'on évite de mélanger la poudre contenue dans la cartouche ou dans le tube, les pôles qu'elle a pris se maintiennent. Cela a même eu lieu pour le platine natif, ainsi que pour le minerai d'iridium et d'osmium, qui peuvent conserver leur magnétisme polaire au moins pendant plusieurs jours.

D'après les analyses de M. Svanberg (1), le minerai de platine peut être considéré comme une combinaison de platine et de ses congénères avec le fer, ayant généralement pour formule $fe\mathrm{Pt}^2$; par conséquent, les alliages qu'on trouve dans la nature, et qui renferment du fer, ainsi que les congénères magnétiques (2) du platine, sont doués de force coercitive et ne se comportent pas comme le fer doux.

10. Ce qui précède se résume en quelques mots, de la manière suivante :

1°. Toute substance qui est magnétique peut devenir magnétipolaire, et conserve, le plus généralement, les pôles qui lui ont été donnés par l'aimantation.

Quand on la brise, elle se comporte comme un aimant dont elle possède toutes les propriétés.

2°. Lorsqu'une substance peut devenir magnétipolaire, il en est de même de toute substance ayant même composition chimique, quel que soit d'ailleurs son état physique, c'est-à-dire qu'elle soit agrégée ou désagrégée, cristallisée ou non cristallisée.

Le mélange d'une substance diamagnétique (Faraday)

---

(1) RAMMELSBERG, *Handworterbuch*, 1^er et 2^e suppléments: Platine.

(2) D'après M. Breithaupt, l'iridium est *magnétique* (DANA, *Minéralogie*, page 112), et d'après [illegible] v, il en est de même de l'osmium (KARSTEN, *Die forschritte der F* [illegible] 46, tome II). M. Œrsted annonce au contraire que l'iridi[illegible] palladium sont *diamagnétiques*, mais cependant *attirables*

avec une substance magnétique n'empêche pas le magnétisme polaire de s'y développer.

3°. Lorsqu'une substance est magnétique, qu'elle soit homogène ou hétérogène, agrégée ou désagrégée, cristallisée ou non cristallisée, on peut lui donner, dans toutes ses parties, autant de paires de pôles que l'on veut; ces pôles peuvent être inversés un nombre indéfini de fois.

La distribution des pôles magnétiques dans un cristal n'est pas en relation avec ses axes.

## NOTE SUR LA TORSION DES VERGES HOMOGÈNES;

PAR M. G. WERTHEIM.

Parmi les nombreuses expériences qui ont été faites par rapport à l'équilibre et au mouvement des verges, les seules qui ne s'accordaient pas suffisamment avec la théorie étaient celles qui concernent la torsion et les vibrations tournantes. MM. Lamé et Clapeyron ont déjà fait remarquer que les coefficients d'élasticité que M. Biot a déduits des expériences de Coulomb, sur les fils de fer et de laiton, étaient inférieurs aux coefficients généralement admis pour ces métaux. La même remarque a été faite par Navier, par rapport aux expériences de Duleau, et elle s'applique également à tous les résultats obtenus, au moyen de la torsion, par Savart, par M. Bevan et par M. Giulio. Le but de cette Note est de démontrer que ces différences, assez notables pour les substances dont les coefficients d'élasticité sont très-élevés, disparaissent entièrement par suite de la modification que nous avons fait subir aux formules générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides (1).

En effet, on obtient de nouvelles formules pour tous les

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXIII, *fig.* 52.

cas spéciaux, en leur appliquant les formules générales modifiées. Quant aux verges, on n'a qu'à suivre l'analyse de Poisson pour les verges cylindriques, et à substituer dans celle de M. Cauchy, pour les verges rectangulaires, à la place de $\theta = \frac{k+K}{K}$, sa valeur $= 2$. Si l'on remplace ensuite, dans ces formules, $k$ par sa valeur $\frac{3}{4}q$ ($q$ étant toujours le coefficient d'élasticité), on verra que les formules qui expriment les rapports entre le coefficient d'élasticité d'un côté et entre la vitesse du son, les vibrations longitudinales ou transversales, ou la flexion de l'autre côté, restent les mêmes que dans l'ancienne théorie. Mais il n'en est pas de même en ce qui concerne l'angle de torsion et les vibrations tournantes.

Soient

$l$ la longueur de la verge;
P la force appliquée au bout d'un levier de la longueur R;
$\psi$ la longueur de l'arc correspondant à l'angle de torsion dans le cercle qui a l'unité pour rayon;
$r$ le rayon de la verge cylindrique;
$h$ et $i$ les deux côtés de la section de la verge rectangulaire;

on aura, pour les verges cylindriques,

$$(1) \qquad k = \frac{4\mathrm{PR}l}{\pi r^4 \psi}, \quad q = \frac{16\,\mathrm{PR}l}{3\pi r^4 \psi};$$

et pour les verges rectangulaires,

$$k = \frac{6\mathrm{PR}l(h^2 + i^2)}{h^3 i^3 \psi}.$$

M. de Saint-Venant a prouvé (1) que cette dernière expression doit subir une correction, qui est indépendante de la valeur de $\theta$; en admettant ce coefficient de correction,

(1) *Comptes rendu... s de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, page 486.

nous aurons, pour les verges carrées,

$$(2) \qquad h = i; \quad R = \frac{12\,\mathrm{PR}\,l}{0,841 \,.\, h^4 \psi}; \quad q = \frac{16\,\mathrm{PR}\,l}{0,841 \,.\, h^4 \psi}.$$

Nous allons appliquer maintenant les formules (1) et (2) aux expériences faites par les divers auteurs que nous avons déjà cités.

*Expériences de Coulomb* (1).

Coulomb suspendit, à des fils métalliques, des cylindres en laiton d'un poids et d'un diamètre connus, en faisant coïncider l'axe du cylindre avec le prolongement de l'axe du fil; il fit ensuite tourner le cylindre autour de son axe, en ayant soin de ne pas atteindre l'angle de torsion, vers lequel le fil pouvait subir une torsion permanente, et compta le nombre d'oscillations de ce système autour de sa position d'équilibre.

Soient

$p$ et $a$ le poids et le rayon du cylindre;
$n$ le nombre d'oscillations par seconde;

on aura

$$\mathrm{P} = \frac{\pi^2 p a^2}{2 g n^2},$$

et pour trouver le coefficient d'élasticité, on n'aura qu'à substituer la valeur de P dans l'équation (1). Dans les expériences suivantes, on a

$p = 0^{k},979012$; $a = 21^{mm},43$; $R = 1$ $l = 243^{mm},63$; $\psi = 1$.

Les rayons des fils $r$ ont été calculés d'après les poids d'une toise de chaque fil donnés par Coulomb, en admettant pour les poids spécifiques du fer et du laiton les nombres 7,75 et 8,43.

(1) *Mémoires de l'Académie*, 1784; Biot, *Traité de Physique*, t. I, p. 492.

| SUBSTANCES. | $r$ | $n$ | P | $q$ | MOYENNE. |
|---|---|---|---|---|---|
| | mm | | k | | |
| Fer.......... | 0,07481 | 12,10 | 0,0015450 | 20401 | 19837 |
| | 0,12518 | 4,25 | 0,0125232 | 21093 | |
| | 0,25036 | 1,15 | 0,1710388 | 18018 | |
| Laiton........ | 0,07173 | 22,10 | 0,0004632 | 7236 | 7898 |
| | 0,13797 | 5,50 | 0,0074776 | 8534 | |
| | 0,26061 | 1,60 | 0,0883590 | 7923 | |

## *Expériences de Duleau* (1).

Ces expériences étant très-connues, et ayant déjà été calculées par Navier, nous ne citerons que les moyennes entre les résultats que l'on obtient, d'après les nouvelles formules, pour des fers de la même forme et de la même provenance :

| SUBSTANCES. | $q$ | MOYENNE. |
|---|---|---|
| Fer anglais cylindrique................ | 20916 | 19947 |
| Fer anglais carré.................... | 18977 | |
| Fer du Périgord cylindrique............ | 17321 | 17016 |
| Fer du Périgord carré................. | 16711 | |
| Fer de l'Ariége cylindrique.. .......... | 16159 | 16159 |

## *Expériences de Savart* (2).

Dans le tableau suivant, P représente le poids qui produit une torsion de 1 degré centésimal, en agissant au bout d'un levier de 111 millimètres de longueur.

(1) NAVIER, *Leçons de mécanique à l'École des Ponts et Chaussées*, tome I, page 105.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLI, page 373.

| SUBSTANCES. | $l$ | $r$ ou $h$ | P | $q$ |
|---|---|---|---|---|
| | mm | mm | k | |
| Acier fondu, verge carrée. ... | 1200,0 | $h = 5,72$ | 0,13200 | 19893 |
| Cuivre, verge cylindrique.... | 649,0 | $r = 1,20$ | 0,00297 | 11157 |
| *Id.*................... | " | $r = 2,29$ | 0,04117 | 11656 |
| *Id.*................... | " | $r = 3,45$ | 0,20700 | 11310 |
| *Id.*................... | " | $r = 4,52$ | 0,58000 | 10819 |
| Cuivre, verge carrée......... | 656,7 | $h = 5,66$ | 0,12600 | 10839 |
| *Id.*................... | 649,0 | $h = 4,68$ | 0,05950 | 10822 |
| *Id.*................... | " | $h = 5,66$ | 0,12750 | 10840 |
| *Id.*................... | " | $h = 9,18$ | 0,88000 | 10811 |
| Laiton, verge cylindrique ... | " | $r = 3,36$ | 0,16000 | 9774 |

*Expériences de M. Giulio* (1).

| | $q$ | Moyenne. |
|---|---|---|
| Fer de Pont Bozet...... | 18155 | |
| Fer de Pont........... | 17932 | 19190 |
| Fer de Bienne......... | 21482 | |

Les expériences de M. Bevan sur les métaux (2) ne sont pas données avec assez de détails pour qu'on puisse les calculer. M. Bevan trouve que la quantité $\frac{\mathrm{PR}l}{h^4\psi}$, qu'il appelle le module de torsion, est égale à un $\frac{1}{16}$ du coefficient d'élasticité. C'est précisément ce qui résulte de notre formule (2), en faisant abstraction de la correction que M. Bevan paraît avoir obtenue, en prenant la moyenne entre les valeurs du module données par des barres cylindriques et carrées.

Les valeurs des coefficients que nous venons de déterminer s'accordent parfaitement avec celles que l'on déduit de l'allongement ou de la flexion transversale, et que nous allons rappeler ici.

On a trouvé en chiffres ronds :

(1) *Mémoires de l'Académie de Turin*, 1842, page 329.
(2) *Philos. Transact.*, 1829.

| | | |
|---|---|---|
| Pour l'acier fondu | $q =$ 19550 | |
| le fer de première qualité | 19500 | à 20000 |
| des fils de fer de qualité inférieure (1) | 17000 | à 19000 |
| le cuivre écroui et tiré à la filière | 12400 | |
| le cuivre recuit | 10500 | |
| le laiton, suivant sa composition | 8500 | à 10000 |

Le coefficient du laiton tiré des expériences de Coulomb est encore inférieur à ceux que les différentes espèces de laiton nous ont fournis; mais cette différence peut s'expliquer en supposant que le laiton employé par Coulomb contenait, soit une plus grande quantité de zinc que le nôtre, soit une certaine quantité de plomb.

Les vibrations tournantes nous offrent encore un moyen de vérifier nos formules. Si l'on représente par $n$ le nombre de vibrations longitudinales correspondant au son le plus grave que peut rendre une verge cylindrique encastrée par son milieu et libre aux deux bouts, et par $n'$ le nombre de vibrations tournantes correspondant également au son le plus grave de chaque moitié de la verge, on doit avoir, suivant Poisson,

$$\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{5}{2}} = 1,5811;$$

mais suivant nos formules, on a

$$\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,6330.$$

Savart a trouvé, par l'expérience, ce rapport $= 1,6668$,

(1) Suivant M. Giulio (*Mémoires de l'Académie de Turin*, 1841), la valeur du coefficient pour des fils de fer pourrait descendre beaucoup plus bas et jusqu'à 12000. Mais ces expériences ont été faites, suivant le procédé de S'Gravesande, sur des fils très-longs et non redressés; en outre, le coefficient a été calculé d'après la première flèche. Toutes ces circonstances ont dû contribuer à abaisser le chiffre du coefficient; aussi les expériences au moyen de la torsion, faites sur les mêmes fils, donnent-elles des coefficients plus élevés, même lorsqu'on les calcule suivant l'ancienne formule, ce qui est contraire av[illegible] trouvés par tous les autres expérimentateurs.

valeur qui se rapproche beaucoup de celle donnée par notre formule. Je citerai, en outre, quelques expériences que j'ai faites moi-même pour déterminer ce rapport : j'ai eu soin d'envelopper d'une bande de drap le milieu de la verge qui est serré dans l'étau ; car, si l'on négligeait de prendre cette précaution, l'étau participerait aux vibrations tournantes, ce qui ferait baisser leur son et augmenterait par conséquent le rapport cherché.

| SUBSTANCES. | LONGUEUR : $2l$ | $n$ | $n'$ | $\frac{n}{n'}$ | MOYENNE. |
|---|---|---|---|---|---|
| Acier fondu ........ | m<br>2,00 | 2585,8 | 1580,2 | 1,6364 | |
| Fer................ | 2,06 | 2560,0 | 1565,8 | 1,6350 | 1,6309 |
| Laiton............. | 2,00 | 1747,4 | 1077,9 | 1,6212 | |

La modification des formules générales se trouve donc confirmée par toutes les expériences qui ont été faites sur des verges. J'avais eu l'intention de faire la même vérification par rapport aux plaques élastiques ; mais M. Kirchhoff ayant annoncé à l'Académie qu'il s'occupait de ce sujet, je crois devoir attendre que cet habile géomètre ait publié les résultats de ses recherches.

## NOTE SUR LA RECOMPOSITION DES GAZ MIXTES DÉVELOPPÉS DANS LE VOLTAMÈTRE;

PAR M. JACOBI.

Il est connu que le voltamètre recommandé par M. Faraday, dans ses *Experimental Researches* (art. 704) a été employé depuis par beaucoup de physiciens comme mesure exacte du courant voltaïque. Moi-même je me suis servi souvent de cet instrument, tant pour établir une

relation entre les effets chimiques et magnétiques de la pile, que pour faire connaître approximativement la perte qui, dans les conduits électro-télégraphiques, a lieu en transmettant le courant à quelque station assez distante. A ce dernier effet, je me suis servi, à cause de l'aisance de sa manipulation, d'une forme particulière de voltamètre en forme de V, décrit art. 710, *fig.* 65, des *Exper. Res.* J'en possède différents exemplaires, avec des électrodes de platine plus ou moins larges, ou même avec des fils de platine pour les faibles courants. Dans la construction de ces instruments, il faut adopter pour règle que les électrodes de platine soient toujours parfaitement recouvertes de liquide; cette précaution est nécessaire pour prévenir une combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, combinaison qui, d'après l'expérience de Döbereiner, s'effectue facilement en présence du platine.

Il y a environ deux ans que j'ai observé le fait remarquable, que même cette précaution ne suffit pas, et qu'une recomposition des gaz mixtes a lieu, même à travers une colonne de liquide de plus d'un pied de haut. Les gaz mixtes développés dans le voltamètre diminuent de volume plus ou moins rapidement, en ne laissant comme restante qu'une toute petite bulle d'air. Les expériences que j'ai faites, relatives à ce fait curieux qui avait échappé aux physiciens, se trouvent décrites dans le Bulletin scientifique de notre Académie, vol. VII, n° 11. Je ne donne ici que le tableau suivant, d'après lequel on pourra apprécier la marche qu'a observée cette recomposition pendant une de ces expériences :

| TEMPS. | QUANTITÉ de gaz mixtes. Pouces cub. russes. | RAPIDITÉ de la recomposition, calculée pour une heure. Pouces cubes russes. |
|---|---|---|
| h m | | |
| 0.00 | 2 | 0,708 |
| 0.18 | 1,7875 | 0,557 |
| 0.48 | 1,5000 | 0,500 |
| 1.00 | 1,4000 | 0,400 |
| 2.00 | 1,0000 | 0,324 |
| 2.31 | 0,7750 | 0,143 |
| 7. 3 | 0,1250 | |

Après environ douze heures, les gaz avaient disparu entièrement jusqu'à une bulle d'air de $0^{\text{pi cub}},01$ de volume.

J'observe cependant qu'il y a des voltamètres dans lesquels le volume de gaz ne subit aucune diminution. Les conditions principales de la réussite de l'expérience sont : 1° la pureté chimique des acides employés (1); 2° la netteté la plus parfaite des électrodes de platine. En recouvrant ces électrodes d'une couche de noir de platine, ou même de platine cohérent, au moyen des procédés électrochimiques, la recomposition des gaz avance rapidement. En faisant passer des courants magnéto-électriques alternatifs à travers un voltamètre à électrodes actives, aucun dégagement de gaz n'est perceptible à leur surface, tandis qu'il y en a abondance dans les voltamètres à électrodes inactives. L'explication de ce fait est aisée.

En décomposant l'acide hydrochlorique dans le voltamètre, on observe une recomposition très-rapide des gaz mixtes. Cependant l'expérience ne réussit qu'au clair du jour; le soir ou la nuit, la recomposition s'arrête. Or il ne s'agit ici que de la réaction connue qu'exerce, sur un mé-

(1) J'emploie ordinairement l'acide sulfurique de 1°,25 poids spécifique, ou l'acide nitrique de 1°,085 poids spécifique.

lange de chlore et d'hydrogène, la lumière solaire. Ce cas n'a rien de commnn avec l'objet de notre Note.

J'ai introduit dans le voltamètre de l'air atmosphérique et j'ai observé de même une diminution de volume sous l'influence des électrodes de platine, cette diminution étant cependant beaucoup moins rapide et s'arrêtant à une certaine limite. Voici le résultat de trois expériences faites à différentes époques :

1°. De $0^{\text{poc}},9750$ d'air atmosphérique, avaient disparu en trois jours 0,3625.

2°. De $1^{\text{poc}},025$ d'air atmosphérique, avaient disparu en deux jours 0,2250.

3°. De $1^{\text{poc}},1125$ d'air atmosphérique, avaient disparu en un jour 0,4625.

La composition chimique du restant de l'air n'a pas pu être examinée, faute d'appareils eudiométriques assez délicats. Mon défunt ami, Edw. Furner, d'Édimbourg, ayant trouvé que le platine en éponge ou en plaque, chauffé au rouge, n'exerce aucune influence sur l'air atmosphérique, l'expérience dont je viens de rendre compte paraît être d'autant plus étonnante.

## NOTE SUR L'ACIDE PECTIQUE ARTIFICIEL;

PAR M. SACC.

(Extrait.)

Toutes les matières destinées à former les êtres doués de la vie sont d'autant plus aqueuses, instables et amorphes, que leur importance est plus grande, que leurs usages sont plus multipliés. De là vient que les propriétés de l'acide pectique, destin er toutes les matières végétales, sont aussi mal elles de l'albumine, dont la

fluidité offre à la nature l'état sous lequel la matière se plie le plus facilement à toutes espèces de métamorphoses.

En voyant l'acide pectique exister partout où un organe végétal se développe, puis disparaître dès qu'il est formé, on ne peut se refuser à admettre qu'il a servi à le constituer. Depuis longtemps déjà les botanistes nous ont fait assister, le microscope et le scalpel en main, à la transformation de cet acide en fibres ligneuses, tant dans les noyaux des fruits à enveloppe dure que dans les jeunes tiges des plantes.

Dans la séve de tous les végétaux, on rencontre l'acide pectique seul ou associé au sucre de canne, et, sur tous les points où ces deux substances disparaissent, on voit se déposer de la fécule, du ligneux, de la bassorine, ou de l'inuline. La bassorine et l'inuline établissent une transition non interrompue de l'acide pectique à la fécule. Aucune expérience n'ayant prouvé que le sucre de canne peut se changer en fécule, à moins peut-être que sa transformation en bassorine dans la préparation de l'acide lactique, d'après le procédé de M. Pelouze, nous nous bornerons, pour soutenir cette manière de voir, à dire qu'en étudiant le développement des pois, nous avons vu que le sucre de canne et l'albumine contenus dans le liquide qui baigne les cotylédons de ces graines, tant qu'ils sont encore petits et verts, disparaissent à mesure qu'ils mûrissent et se remplissent de fécule et de légumine. Laissons donc les métamorphoses du sucre de canne, pour nous occuper uniquement de celles de son inséparable, de l'acide pectique.

Nous n'insisterons pas davantage non plus sur la formation de la fécule aux dépens de l'acide pectique, puisqu'il est impossible de la prouver directement, quoique l'interposition de la bassorine et de l'inuline entre ces deux substances la rende plus que probable, presque certaine. C'est à la transformation de l'acide pectique en ligneux, et à celle du ligneux en acide pectique, que nous nous arrêterons.

En voyant avec quelle profusion la nature a répandu le ligneux dans les végétaux; en reconnaissant qu'il ne manque dans aucune plante, qu'il constitue la majeure partie de la plupart d'entre elles, on prévoit le rôle que le Créateur lui a attribué dans la nature organique. Le bois n'est pas seulement destiné à soutenir le corps des végétaux, à nourrir des insectes, protéger et chauffer les maîtres du monde, il doit aussi entretenir la vie végétale toutes les fois que l'aridité du sol ne lui offre plus d'aliments. Il y a longtemps, d'ailleurs, que les botanistes ont prouvé que les arbres transplantés d'un bon terrain dans un mauvais maigrissent et meurent, absolument de même qu'un animal qu'on affame. Hales l'a démontré pour le peuplier, la balance à la main, et pendant trois années consécutives; mais habitué à considérer le ligneux comme le caput mortuum de la végétation, comme le principe destiné à rendre, par l'intermédiaire de l'humus, la matière organisée au règne minéral, le chimiste n'a pas suivi le botaniste dans ses investigations, et il n'a point saisi l'analogie absolue qu'il y a entre le bois des végétaux et la chair musculaire des animaux. En effet, les physiologistes, de concert avec les chimistes, ont prouvé que l'albumine se change en fibre musculaire, et que celle-ci, dans une foule de circonstances, peut reproduire de l'albumine. Les botanistes ont démontré que l'acide pectique peut, en s'organisant, former de la fibre ligneuse; c'est aux chimistes qu'il est réservé de prouver que l'inverse a lieu aussi, et que, sous l'influence de l'acide nitrique, c'est-à-dire en présence de l'oxygène et de l'eau, le ligneux passe à l'état d'acide pectique.

La nature possède sans doute, pour effectuer cette métamorphose, un agent spécial analogue à cette singulière diastase, qui opère si facilement la transformation de la fécule en [illegible] raisin; tandis que pour arriver au même but, [illegible] obligé d'employer un de ses

agents chimiques les plus énergiques. C'est encore un agent tout semblable, sans doute, à la diastase qui change rapidement, et sans cause chimique connue, en gomme arabique le bois des arbres fruitiers atteints de la maladie connue sous le nom de *gomme,* tandis que nous n'opérons cette métamorphose qu'en traitant le ligneux par l'acide sulfurique concentré. La force vitale des végétaux possède donc deux agents de dissolution du ligneux : l'un le change en acide pectique propre à nourrir la plante; l'autre en gomme arabique, qui, au contraire, en amène rapidement la fin. Il y a entre l'acide pectique et la gomme arabique le même rapport qu'entre le pus de bonne nature et celui qui annonce que le malade ne survivra pas à ses blessures. La transformation du ligneux en acide pectique n'est donc pas normale : aussi n'a-t-elle lieu que dans le cas où le végétal ne trouve pas dans le sol une nourriture suffisante, et ne se présente-t-elle jamais lorsque la plante, en pleine vigueur, reçoit une nourriture en rapport avec sa force assimilatrice.

Dans nos climats, toutes les plantes à tige vivace, quelle que soit la nature du terrain sur lequel on les cultive, présentent cependant cette singulière métamorphose du ligneux à deux époques de l'année, succédant l'une à l'autre à un véritable arrêt dans la marche de la végétation; nous voulons parler du développement des bourgeons au printemps et au mois d'août. Dans le premier cas, la plante utilise une partie du ligneux déposé par la végétation d'août, et, dans le second, une partie de celui qu'a produit la végétation du printemps; seulement cette absorption est beaucoup moins grande au mois d'août qu'au printemps, parce que la plante, toute feuillée, peut se nourrir, en partie du moins, aux dépens de l'air et du sol, tandis qu'au printemps, le végétal, privé d'air et de radicelles, est réduit à se nourrir à ses propres dépens. Aussi suffit-il d'enlever dans cette saison, deux ou trois fois de suite, les feuilles des arbres les plus

vigoureux pour les faire périr tout aussi sûrement qu'un animal qu'on épuiserait par des saignées répétées.

Le ligneux est un corps très-complexe, qui peut être envisagé, d'après les belles recherches de MM. Mulder et Payen, comme formé essentiellement de cellulose constituant des espèces de fibres allongées, remplies ou incrustées de substances étrangères (lignose), donnant aux diverses espèces de bois leurs propriétés caractéristiques; ce qu'on ne peut point appliquer à la cellulose, puisqu'elle présente dans tous les végétaux, et dans chacune de leurs parties, les mêmes propriétés et la même constitution quand elle a été convenablement séparée d'avec la lignose. Les expériences des chimistes ayant prouvé que la lignose est infiniment plus altérable que la cellulose, et celles des botanistes ayant appris que la lignose ne se forme qu'après la cellulose, il devenait évident que la cellulose était la partie essentiellement utile des bois, et que c'était elle qu'il fallait étudier pour découvrir leur mode de formation et apprendre à connaître toutes leurs métamorphoses. Les bois les plus légers étant les plus pauvres en lignose, les moins altérables par les réactifs chimiques, ils devaient fournir facilement de la cellulose pure. Telle est la raison qui nous a engagé à prendre les bois blancs pour sujet de ces recherches, et si nous avons donné la préférence parmi eux aux bois de sapin blanc (*Abies pectinata*), c'est à cause de la grande diffusion de ce végétal, appartenant d'ailleurs à la puissante famille des conifères, qui a des représentants dans toutes les parties du monde, dans chaque espèce de terrain, de manière à rendre possible à tous ses membres l'application des faits chimiques découverts pour l'un d'entre eux.

Le bois que nous avons employé provient de plusieurs arbres de moyenne grandeur; tous avaient cru dans une bonne terre, placée sur du néocomien, versant sud-est du Jura, un peu au-dessous du village de Rochefort, dans la principauté de N et Valangin. On réunit la sciure

provenant de ces arbres abattus en automne et sciés en février; on la mélangea aussi intimement que possible, en ayant soin d'en écarter les morceaux d'écorce, et on l'employa d'abord à la détermination des cendres de ces végétaux. L'incinération en fut facile; les cendres sont d'un blanc légèrement gris. Quatre dosages ont fourni les nombres suivants, calculés, pour le ligneux desséché, à 100 degrés centigrades; la sciure qu'on a employée contenait en moyenne :

| | |
|---|---|
| Ligneux anhydre .......... | 61,9926 |
| Eau.................... | 38,0074 |
| | 100,0000 |

I. $0^{gr},6782$ de ligneux anhydre ont donné 0,0040 de cendres.
II. $1^{gr},0618$ de ligneux anhydre ont donné 0,0050 de cendres.
III. $0^{gr},9026$ de ligneux anhydre ont donné 0,0060 de cendres.
IV. $1^{gr},8983$ de ligneux anhydre ont donné 0,0093 de cendres.

En centièmes :

| I. | II. | III. | IV. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| 0,5897 | 0,4708 | 0,6647 | 0,4899 | 0,5538 |

Lorsqu'on fait digérer le ligneux avec du chloride hydrique du commerce, étendu de moitié son poids d'eau, qu'on le lave ensuite à l'eau distillée, le dessèche à 100 degrés centigrades, et le calcine, on obtient en cendres parfaitement blanches :

I. $0^{gr},9143$ de ligneux anhydre ont donné 0,0005 de cendres.
II. $2^{gr},0575$ de ligneux anhydre ont donné 0,0018 de cendres.

En centièmes :

| I. | II. | Moyenne. |
|---|---|---|
| 0,0546 | 0,0874 | 0,0710 |

*Analyse des cendres de bois brut.*

I. $2^{gr},9535$
II. $7^{gr},2229$
III. $4^{gr},9053$
IV. $3^{gr},3915$
V. $2^{gr},7201$
VI. $1^{gr},5026$
VII. $1^{gr},6729$
VIII. $18^{gr},3286$ de cendres ont donné

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acide silicique......... | 0,2108 | 0,6030 | 0,6559 | " | " | " | " |
| Sulfate barytique....... | " | " | " | 0,0885 | 0,0723 | " | " |
| Chlorure argentique.... | " | " | " | " | " | 0,0054 | 0,0056 |
| Phosphate ferrique.... | 0,1259 | " | 0,2161 | " | " | " | " |
| Oxyde manganicomanganeux................ | 0,0600 | " | 0,0971 | " | " | " | " |
| Pyrophosph. magnésique | 0,2524 | " | 0,3320 | " | " | " | " |
| Carbonate calcique..... | 2,1701 | " | 3,6274 | " | " | " | " |
| Chlorures alcalins...... | " | " | " | " | " | " | " |
| ClK + Pl Chlorure potassique et platine............. | " | " | " | " | " | " | " |

En centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acide silicique....... | 7,1373 | 8,3484 | 7,4592 | " | " | " | " |
| " sulfurique..... | " | " | " | 0,8964 | 0,9117 | " | " |
| " phosphorique.. | 2,4615 | " | 2,5442 | " | " | " | " |
| Chlore.............. | " | " | " | " | " | " | 0,0865 |
| Oxyde ferrique....... | 1,8013 | " | 1,8612 | " | " | " | " |
| " manganeux..... | 1,8893 | " | 1,8408 | " | " | " | " |
| " magnésique.... | 3,1319 | " | 2,4809 | " | " | " | " |
| " calcique....... | 41,1444 | " | 41,4103 | " | " | " | " |
| " potassique..... | " | " | " | " | " | " | " |
| " sodique....... | " | " | " | " | " | " | " |

La composition de ces cendres peut donc être représentée de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| Acide silicique........... | 10,8667 |
| » sulfurique.......... | 1,2844 |
| » phosphorique....... | 3,5569 |
| Chlore.................. | 0,1229 |
| Oxyde ferrique........... | 2,6018 |
| » manganeux........ | 2,6498 |
| » magnésique........ | 3,9873 |
| » calcique........... | 58,6475 |
| » potassique......... | 2,3076 |
| » sodique........... | 13,9751 |
| | 100,0000 |

Avant de passer à la combustion du bois brut, disons que la forte proportion de nitrogène qui se dégage alors nous fait regarder le bois de sapin comme très-riche en matières nitrogénées, qui sont probablement la cause de la grande altérabilité de ce bois, ainsi que de l'avidité avec laquelle une foule d'insectes le dévorent de préférence à tous les autres.

I. $0^{gr},4544$ de ligneux ont donné, correction faite des cendres, 0,7676 d'acide carbonique et 0,2561 d'eau.

II. $0^{gr},3281$ de matière ont donné, correction faite des cendres, 0,5740 d'acide carbonique et 0,2005 d'eau.

III. $0^{gr},4250$ de matière ont donné, correction faite des cendres, 0,7508 d'acide carbonique et 0,2519 d'eau.

En centièmes :

| | I. | II. | III. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone........ .... | 46,32 | 47,96 | 48,42 | 47,58 |
| Hydrogène.......... | 6,28 | 6,80 | 6,60 | 6,56 |
| Oxygène et nitrogène. . | 47,40 | 45,24 | 44,95 | 45,86 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Ces nombres conduisent à la formule

$$C_{21}H_{17}O_{15},$$

qui donne en centièmes :

| | |
|---|---|
| Carbone............. | 47,91 |
| Hydrogène............ | 6,46 |
| Oxygène et nitrogène ... | 45,63 |
| | 100,00 |

Lorsqu'on fait bouillir doucement, dans une vaste cornue, 200 grammes de cette même sciure de bois desséchée à 100 degrés centigrades, avec 400 grammes d'eau et 2 kilogrammes d'acide nitrique du commerce, il se dégage d'abord d'abondantes vapeurs nitreuses, qui finissent par disparaître totalement. On cohobe fréquemment, et au bout de quelques heures, le bois change d'aspect; il devient très-blanc, semble pâteux, et s'attache quelque peu au fond

de la cornue. On jette alors le tout sur un entonnoir dont le tube est bouché avec quelques fragments de verre ; la solution qui passe contient 15gr,3187 d'acide oxalique, correspondant à environ trois fois le même poids de cellulose, si, comme tout semble l'indiquer, elle est douée des propriétés de la fécule.

Le résidu qui se trouve sur le filtre est lavé à l'eau distillée, et par décantation dans un vase à précipiter ; à mesure que l'acide qui l'imprègne disparaît, ce résidu, qui conserve encore l'aspect de la fibre ligneuse, se dépose de plus en plus difficilement ; lorsque, même au bout de douze heures, l'eau qui le surnage est encore louche, et que, d'ailleurs, elle est tout à fait neutre, on jette la substance sur une toile, on l'exprime et on la dessèche au bain d'eau, où elle se contracte extraordinairement. De blanche et satinée qu'elle étoit d'abord, elle perd toute espèce de structure et devient légèrement grise ; elle retient l'eau avec une grande ténacité, et devient très-facile à réduire en poudre aussitôt qu'elle est parfaitement sèche.

La substance blanche, examinée avant d'être desséchée, tout en conservant la structure du bois, a quelque chose de pâteux ; elle contient

| | |
|---|---|
| 92,5964 | d'eau, pour |
| 7,4036 | de matière solide. |
| 100,0000 | |

Jetée dans une grande quantité d'eau, elle ne s'y dissout point ; mais si, après l'avoir mélangée avec trois ou quatre fois son volume de ce liquide, on y jette un léger excès d'ammoniaque, on voit aussitôt cette matière blanche et opaque devenir transparente, puis se gonfler et disparaître en produisant une solution ; d'où les acides les plus faibles la précipitent, en totalité, sous forme de gelée incolore, translucide, et si épaisse, qu'on peut retourner le vase dans lequel on opère [illegible] goutte de liquide en sorte.

L'acide pectique obtenu avec 200 grammes de bois, et desséché à 100 degrés centigrades, pèse 35gr,6714; en sorte que si, ce qui est peu probable, il représente la totalité de la cellulose du bois de sapin, ce dernier serait composé de :

| | |
|---|---|
| Cellulose........... | 17,8357 |
| Lignose............ | 82,1643 |
| | 100,0000 |

L'acide pectique incinéré laisse quelque peu de cendres bien blanches, formées essentiellement d'acide silicique, avec des traces de carbonate calcique, provenant sans doute d'un peu d'oxalate calcique.

I. 0gr,8003 d'acide pectique sec ont laissé 0,0052 de cendres.

II. 0gr,7015 d'acide pectique ont laissé 0,0038 de cendres.

En centièmes :

| I. | II. | Moyenne. |
|---|---|---|
| 0,65 | 0,54 | 0,595 |

La combustion de cet acide, opérée par le chromate plombique, de même que celle du bois brut, a fourni les résultats suivants :

I. 0gr,6161 d'acide pectique ont donné, correction faite des cendres, 0,970 d'acide carbonique et 0,3231 d'eau.

II. 0gr,3754 de matière ont donné, correction faite des cendres, 0,5760 d'acide carbonique et 0,2020 d'eau.

III. 0gr,5165 de matière ont donné, correction faite des cendres, 0,8070 d'acide carbonique et 0,2742 d'eau.

En centièmes :

| | I. | II. | III. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone............ | 40,83 | 42,10 | 42,86 | 41,93 |
| Hydrogène......... | 5,86 | 6,00 | 5,94 | 5,93 |
| Oxygène............ | 53,31 | 51,90 | 51,20 | 52,14 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Cet acide pectique était exempt de composés hydrogénés

et oxygénés du nitrogène, puisque avec de la chaux sodée il ne dégage pas d'ammoniaque, et que, chauffé dans un tube fermé, il se carbonisait tranquillement sans déflagrer. Chauffé doucement, à l'abri du contact illimité de l'air, l'acide pectique répand l'odeur du caramel, et laisse un charbon demi-fondu, comme celui du sucre. La formule déduite des analyses qu'on vient d'exposer est

$$C_{14} H_{12} O_{13},$$

amenant à la composition centésimale :

| | |
|---|---|
| Carbone ............ | 42 |
| Hydrogène .......... | 6 |
| Oxygène ............ | 52 |
| | 100 |

qui permet d'expliquer facilement la transformation du bois en acide pectique, et celle de ce dernier en cellulose, amidon, ou tel autre de ces isomères. La formule du bois de sapin étant, lorsqu'on en soustrait celle de l'acide pectique,

$$C_{21} H_{17} O_{15}$$
$$C_{14} H_{12} O_{13}$$

il reste $C_7 \; H_5 \; O_2$

qui, doublé, oxydé et hydraté, et l'on sait avec quelle facilité ces deux actions se passent dans les plantes, produit un nouvel équivalent d'acide pectique, puisque

$$C_7 H_5 O_2 \times 2 = C_{14} H_{12} O_4,$$

qui en absorbent

$$7 \text{ O et } 2 \text{ OH} = C_{14} H_{12} O_{13};$$

en sorte que 2 équivalents de bois de sapin forment 3 équivalents d'acide pectique, lorsqu'ils fixent 7 équivalents d'oxygène et 2 équivalents d'eau.

Il est bien remarquable que l'acide pectique, une fois qu'il a été desséché à 100 degrés centigrades, soit totalement insoluble dans l'eau, même additionnée d'ammo-

niaque; en sorte qu'il pourrait bien se faire que l'acide pectique, extrait du bois par l'acide nitrique, y ait été formé aux dépens du composé $C_7H_5O_2$, et que ce soit l'acide pectique insoluble, formant le corps du bois, qui ait fourni l'acide oxalique. On se rendrait compte ainsi de la raison pour laquelle le bois, traité par l'acide nitrique, fournit si peu d'acide pectique, et l'on comprendrait aussi pourquoi, lorsque les arbres maigrissent par défaut d'aliments, les anneaux ligneux annuels diminuent en diamètre, mais ne disparaissent jamais en totalité. L'acide pectique du bois serait donc à l'acide pectique hydraté, dans le même rapport que la fibre musculaire à l'albumine liquide. La transformation de l'acide pectique en cellulose $C_{12}H_{10}O_{10}$, ou en un de ses isomères, aurait-elle quelque rapport avec la circonstance qui fait que les jeunes organes des végétaux, ainsi que les graines, ont une saveur sensiblement sucrée lorsque la fibre ligneuse ou la fécule s'y développent? On pourrait le croire en voyant qu'il suffit de multiplier par 8 l'équivalent de l'acide pectique, et d'en soustraire 8 équivalents de cellulose; on obtient alors un reste composé de 1 équivalent de sucre de canne, de 5 équivalents d'eau et de 4 d'acide carbonique, ainsi que le prouve cette équation :

$$
\begin{array}{lll}
8 \times C_{14}H_{12}O_{13} & = C_{112}H_{96}O_{104} & \text{acide pectique.} \\
8 \times C_{12}H_{10}O_{10} & = C_{96}H_{80}O_{80} & \text{cellulose.} \\
\hline
 & \phantom{=} C_{16}H_{16}O_{24} & \text{différence.} \\
 & \phantom{=} C_{12}H_{11}O_{11} & \text{sucre de canne.} \\
4 \times CO_2 & = C_4\phantom{H_{00}}O_8 & \text{acide carbonique.} \\
5 \times HO & = \phantom{C_{00}}H_5O_5 & \text{eau.}
\end{array}
$$

*Conclusions.*

1°. Le bois de sapin est formé d'acide pectique insoluble et d'une autre substance, qui est probablement la lignose, et qui, en s'oxydant et s'hydratant, produit de l'acide pectique soluble.

2°. La cendre de bois de sapin est essentiellement formée d'oxyde calcique, lorsque l'arbre a cru sur du néocomien.

3°. Le bois de sapin se transforme partiellement en acide pectique, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique.

4°. L'acide pectique, lorsqu'il se change en cellulose ou en une autre matière féculacée dans le sein des plantes, peut former en même temps du sucre de canne et dégager de l'acide carbonique, ainsi que de l'eau.

5°. L'acide pectique, produisant les matières féculacées, est le point de départ de toutes les matières végétales.

6°. La formule réelle de l'acide pectique est

$$C_{14} H_{12} O_{13}.$$

## RECHERCHES SUR LES BASES ORGANIQUES VOLATILES;

PAR M. A.-W. HOFMANN.

### *Action de l'iode sur l'aniline.*

Les modifications qu'éprouvent les corps organiques, lorsqu'ils sont soumis à l'action du chlore et du brome, ont été depuis peu examinées avec grand soin par plusieurs chimistes, et tous ceux qui ont accordé quelque attention à ces recherches conviendront qu'elles ont jeté de grandes lumières sur toute la chimie organique.

Les métamorphoses produites par ces deux corps, que leur faible affinité rend si remarquables, présentent, en général, un caractère si tranché, que souvent, pendant que l'on étudie les dérivés ainsi obtenus, la nature et la constitution d'un corps nouveau viennent en développer les qualités d'une manière étonnante. On peut donc dire, en général, que le chlore et sont devenus des agents de recherches organiq ière d'agir nous est connue

basée qu'elle est, dans la plupart des cas, sur la grande affinité de ces corps pour l'hydrogène.

Une attention moindre s'est portée sur l'iode et son action sur les corps organiques. L'affinité de ce corps pour l'hydrogène étant plus faible, les décompositions s'opèrent avec une plus grande difficulté. Wöhler et Liebig, dans leur série d'expériences sur le radical de l'acide benzoïque (1), les premières recherches peut-être dans lesquelles on ait étudié l'influence des corps capables de donner naissance à des sels, sur les corps organiques, ont trouvé que, tandis que l'on peut facilement enlever, au moyen du chlore et du brome, une partie de l'hydrogène que contient l'huile d'amandes amères, le composé correspondant, l'*iodure* de benzoïle, ne peut s'obtenir qu'indirectement, par l'action du chlorure de benzoïle sur l'iodure de potassium, l'iode se dissolvant avec facilité dans l'huile d'amandes amères, sans opérer aucune décomposition. Plusieurs recherches récentes ont établi, d'accord avec cette observation, que beaucoup de substances organiques peuvent être mises en contact avec l'iode sans éprouver aucune modification, mais que la décomposition peut être effectuée avec l'aide des alcalis. Dans ces cas, l'action est un procédé ordinaire d'oxydation; un iodure alcalin se forme, et le corps organique, sous l'influence de l'oxygène mis en liberté, se transforme en composés plus simples. Les transformations, par le moyen de l'iode et de la potasse, de l'huile de pommes de terre en acide valérianique, de la salicine en acide salicique, de l'amygdaline en huile d'amandes amères, sont des exemples bien connus de cette manière d'agir. A ceux-là nous pourrons ajouter la réaction de l'iode sur plusieurs huiles volatiles, telles que l'huile d'anis, l'huile de fenouil, qui ont été récemment étudiées

(1) *Annales de Liebig*, tome III, page 249.

par le docteur Will (1). Dans ce cas cependant, l'iode exerce une faible action oxydante des substances riches en oxygène, mais pauvres en iode prenant naissance. Dans plusieurs cas, nous avons trouvé que l'iode se combine avec quelques-uns des produits nouvellement formés. L'esprit pyroxylique, l'alcool, l'acide citrique, le sucre et plusieurs autres substances, donnent, comme on le sait, de cette manière, de l'iodoforme avec divers autres produits.

Nous avons, en outre, une foule d'exemples dans lesquels l'iode se combine directement avec les corps organiques. Que le composé bleu de l'iode et de l'amidon soit une combinaison chimique ou non, cette réunion n'est certainement pas accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, et nous pouvons à peine adopter une autre manière d'envisager l'iodure d'élayle, si nous considérons le mode de formation de ce corps et la facilité avec laquelle il se décompose de nouveau en iode et en gaz oléfiant.

On observe des faits analogues en étudiant l'action de l'iode sur les bases organiques. Pelletier (2), qui, le premier, a examiné cette question, est arrivé, après une série d'expériences sur la strychnine, la brucine, la quinine et la cinchonine, à conclure que ces bases sont capables de se combiner directement, en proportions variables, avec l'iode, et cette opinion semble confirmée par les expériences postérieures de M. Regnault (3). Les produits ainsi obtenus correspondraient aux combinaisons de l'iode et de l'ammoniaque décrites par MM. Gay-Lussac, Bineau et Millon. Les nombres analytiques donnés par Pelletier dans ses recherches ne sont cependant pas satisfaisants, et M. Regnault n'a accordé que peu d'attention à ce sujet.

---

(1) *Annales de Liebig*, tome LXV, page 230.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXIII, page 164; *Annales de Liebig*, tome XXV, page 113.

(3) *Annales de Chi[illegible]armacie*, tome XXXIX, page 58.

La même question a été reprise par M. Bouchardat (1). D'après ses recherches, dont les détails n'ont pas été publiés, je crois, ces combinaisons devraient être considérées comme des combinaisons d'iodhydrates avec l'iode, dont la représentation dans la série de l'ammonium serait un iodate ioduré d'ammonium. Il est possible que les deux classes de composés existent; mais ce sujet exige, pour être complet, des investigations postérieures.

Si toutes les recherches sur l'action de l'iode, sur les substances organiques, étaient réunies, on y trouverait à peine un cas dans lequel l'iode, comme le chlore et le brome, élimine et remplace l'hydrogène sans changer les propriétés fondamentales du composé. Ces considérations ont donné lieu à quelques expériences sur la manière dont l'iode se comporte avec l'aniline, expériences que je viens communiquer à la Société dans les pages suivantes.

L'action du chlore et du brome sur l'aniline est bien connue et très-énergique. Par leur intervention directe, il paraît que l'on peut obtenir seulement des produits de substitution dans lesquels tout l'hydrogène de l'aniline a été substitué, et qui ont perdu leurs propriétés basiques. Les anilines dans lesquelles une plus faible quantité d'hydrogène est substituée, ont été obtenues par d'autres procédés : l'action des alcalis sur l'isatine chlorée ou bromée (2).

En adoptant un procédé semblable, on peut s'attendre à obtenir l'aniline iodée. L'iodisatine cependant étant encore inconnue, et l'iode ayant une faible affinité pour l'hydrogène, j'ai résolu de constater si l'aniline iodée ne se produirait pas par le traitement direct de l'aniline par l'iode.

*Action de l'iode sur l'aniline.*— L'iode, en se dissolvant dans l'aniline anhydre, forme un liquide brun foncé, et

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. IX, p. 475.
(2) *Mémoires de la Société de Chimie*, tome II, page 266.

l'élévation rapide de température manifeste une action chimique. Si l'on a employé un excès d'iode, de longues aiguilles cristallines ne tardent pas à apparaître au sein d'une eau mère brune. Ces cristaux sont extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais moins que dans l'éther, par lequel on peut en grande partie les séparer de l'eau mère. Leur solution dans l'eau, chauffée jusqu'à l'ébullition avec du charbon animal, laisse déposer des cristaux parfaitement purs. L'analyse de ces cristaux prouve qu'ils ne sont composés que d'iodhydrate d'aniline. Ce sel n'ayant pas encore été analysé, un dosage de l'iode a été fait.

0gr,2856 d'iodhydrate d'aniline ont donné 0,3025 d'iodure d'argent.

La formule

$$C_{12}H_7AzHI$$

nécessite :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 éq. d'aniline.................. | 93,00 | 42,21 | » |
| 1 éq. d'acide iodhydrique........ | 127,36 | 57,79 | 57,53 |
| 1 éq. d'iodhydrate d'aniline....... | 220,36 | 100,00 | |

L'eau mère noire de ce sel est un mélange de diverses matières. Elle contient, outre une certaine quantité d'iodhydrate d'aniline, de l'iode libre qui peut être enlevé par les alcalis, un produit de décomposition brun, insoluble dans les acides et dans les alcalis, contenant de l'iode et de l'aniline, et enfin l'iodhydrate d'une base iodurée, à laquelle j'ai donné le nom d'*iodaniline*. La séparation de ce dernier corps est facile à opérer par l'acide chlorhydrique.

*Préparation de l'iodaniline.* — L'aniline anhydre est intimement mélangée avec une fois et demie son poids d'iode. Le liquide brun que l'on obtient ainsi se solidifie, au bout de peu de temps, en une masse cristalline qui contient les corps dont j'ai parlé plus ' ‸pendant l'iodaniline est de beaucoup le produit ‸ ‸nt. Par l'addition d'acide

chlorhydrique ordinaire, les iodhydrates se décomposent; le chlorhydrate d'iodaniline, qui est peu soluble, reste dans le résidu, tandis que le chlorhydrate d'aniline se dissout. On doit éviter d'employer l'acide chlorhydrique trop concentré, car il précipiterait une certaine quantité de chlorhydrate d'aniline. Le sel, qui est encore assez coloré, est lavé rapidement à l'acide chlorhydrique, et dissous dans de l'eau bouillante. Cette dissolution, par son refroidissement, dépose de beaux cristaux de chlorhydrate d'iodaniline, bien distincts, d'un rouge de rubis, qui contiennent encore une certaine quantité d'iode libre. Ces cristaux deviennent d'une couleur de plus en plus pâle par des cristallisations répétées d'une dissolution bouillante que l'on laisse refroidir, une partie de l'iode restant à chaque fois dans la dissolution. Il est peu probable que ces cristaux soient une combinaison chimique d'iode et de chlorhydrate d'iodaniline. Je n'ai cependant pas, jusqu'à présent, la preuve bien évidente du contraire. Il est fort possible que quelques-uns des composés de Pelletier et Bouchardat soient dans le même cas. Il est très-difficile de se débarrasser entièrement, par de simples cristallisations, de l'iode libre qui adhère à ces cristaux avec une grande ténacité. On y parvient aisément en les traitant par le charbon animal. Par ce procédé, non-seulement l'iode, mais aussi le produit brun de décomposition, sont presque entièrement enlevés. On obtient une solution incolore, qui, filtrée à chaud, dépose, par le refroidissement, une grande quantité de lames irisées d'hydrochlorate d'iodaniline qui ressemblent à l'acide benzoïque.

Par l'addition d'ammoniaque caustique à la dissolution de ce sel, on obtient un beau précipité blanc d'iodaniline, qui n'est pas cependant tout à fait pure; elle est souillée encore par de faibles quantités d'une matière jaune, contenant de l'iode (souvent aussi par des traces de phosphate de chaux provenant du charbon animal); on peut la purifier par une

dissolution dans l'alcool, dans lequel cette matière jaune est presque complétement insoluble. En mêlant la solution alcoolique avec de l'eau, une masse cristalline d'iodaniline parfaitement pure est immédiatement précipitée; en évaporant au bain-marie, on sépare la base sous forme de gouttes huileuses jaunes, qui souvent se solidifient en une masse cristalline.

L'eau mère brune, séparée par filtration du chlorhydrate d'iodaniline brut, dépose, au bout de quelque temps, de larges lames cristallines d'un vert émeraude, et possédant l'éclat métallique particulier aux élytres de certains insectes. Ces cristaux restent sans altération, tant qu'ils sont en contact avec l'eau mère acide, mais ne peuvent en être séparés sans se décomposer. Si l'on décante la liqueur chlorhydrique, aussitôt qu'ils sont exposés à l'air, ils deviennent bruns; si l'on ajoute de l'eau, la plus grande partie se dissout rapidement, en formant une dissolution brune dans laquelle on voit flotter quelques gouttes huileuses. Chauffée avec du charbon animal, cette dissolution devient incolore, et dépose, par le refroidissement, des cristaux purs de chlorhydrate d'aniline, mêlés peut-être avec une faible quantité de chlorhydrate d'iodaniline.

Je n'ai pu trouver de méthode qui me procurât les cristaux verts dans un état qui en permît l'analyse exacte. Pour avoir une idée de leur nature, j'ai rapidement recueilli quelques cristaux; je les ai lavés et séchés aussi vite que possible entre des feuilles de papier joseph; je les ai tenus dans le vide pendant quelques jours, jusqu'à ce qu'une petite quantité d'iode s'en fût séparée. Pour convertir le reste de l'iode en acide iodhydrique, j'ai traité par l'acide sulfhydrique la solution de cette substance ainsi préparée; je l'ai alors fait bouillir, puis précipitée par le nitrate d'argent. Le précipité était du chlorure d'argent, mêlé seulement de quelqu[illegible] d'iodure.

$0^{gr}$,3200 de cristaux vert émeraude ont donné 0,3323 de sel d'argent.

Si le sel d'argent eût été du chlorure pur, les cristaux auraient contenu 25,68 pour 100 de chlore, tandis que le chlorhydrate d'aniline en contient 27,41 pour 100.

Par cette analyse, comme par les caractères extérieurs des cristaux, il est évident que ce n'est autre chose que du chlorhydrate d'aniline, auquel une petite quantité d'iode (1) entraînée a donné cette belle apparence. Parmi les produits de l'action de l'iode sur l'aniline, j'ai plusieurs fois mentionné un composé brun, contenant de l'aniline et de l'iode. Insoluble dans les acides et dans les alcalis, cette substance est également insoluble dans l'eau. L'alcool et l'éther la dissolvent; mais elle ne cristallise d'aucune de ces dissolutions : elle ne se volatilise pas sans se décomposer. Comme rien ne signalait l'individualité de cette matière, je n'ai pas poussé plus loin mes recherches.

*Composition de l'iodaniline.* — L'analyse de l'iodaniline n'a présenté aucune difficulté. Deux déterminations du carbone et de l'hydrogène, et un dosage de l'iode, ont suffi pour établir la composition de ce nouveau corps.

I. $0^{gr}$,4144 d'iodaniline ont donné 0,5000 d'acide carbonique et 0,1050 d'eau.

II. $0^{gr}$,2149 d'iodaniline ont donné 0,2621 d'acide carbonique et 0,0553 d'eau.

III. $0^{gr}$,4970 d'iodaniline convertis en iodure de calcium par la combustion avec la chaux, et précipités par l'azotate d'argent, ont donné 0,5335 d'iodure d'argent.

---

(1) Dans une analyse de ce genre, la détermination par le nitrate d'argent aurait dû donner un excès de chlore, la petite quantité d'iode étant dosée comme chlore. La présence d'une petite quantité de chlorhydrate d'iodaniline qui contient seulement 13,93 pour 100 de chlore, et l'insuffisance de la méthode de dessiccation, suffisent pour expliquer la petite perte que l'on éprouve dans cette analyse.

Pour 100, la composition est :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Carbone ............ | 32,90 | 33,26 | » |
| Hydrogène .......... | 2,82 | 2,85 | » |
| Iode ............... | » | » | 57,87 |

Ces nombres représentent exactement la composition de la mon-iodaniline

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az,$$

comme la comparaison avec les nombres théoriques va le montrer :

| | | Théorie. | | Expériences. |
|---|---|---|---|---|
| 12 éq. de carbone | ............. | 72,00 | 32,97 | 33,08 |
| 6 éq. d'hydrogène | ............ | 6,00 | 2,74 | 2,83 |
| 1 éq. d'iode | ................. | 126,36 | 57,86 | 57,87 |
| 1 éq. d'azote | ................ | 14,00 | 6,43 | » |
| 1 éq. d'iodaniline | ............. | 218,36 | 100,00 | |

La justesse de cette formule a été suffisamment contrôlée par plusieurs déterminations de l'équivalent de la base résultant de l'analyse de ses divers sels.

Deux déterminations de platine, dans le sel du platine, que je mentionnerai plus tard, ont donné une moyenne de 23,14 pour 100 de platine :

| | |
|---|---|
| Équivalent par expérience ....... | 220,26 |
| Équivalent théorique ........... | 218,36 |

La formation de l'aniline s'effectue par un simple procédé de substitution :

$$\underset{\text{aniline}}{C_{12}H_7Az} + I_2 = \underset{\text{iodhydrate d'iodaniline}}{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az + HI.}$$

*Propriétés de l'iodaniline.* — L'iodaniline ressemble à l'aniline à plusieurs égards, et est encore plus semblable à la chloraniline et à la bromaniline. Elle est caractérisée par la même ode[illegible]ble, quoique vineuse, par le

même goût aromatique et brûlant, par la même solubilité dans l'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les huiles grasses et éthérées. L'eau n'en dissout que très-peu. Ces solutions n'ont pas la moindre action sur les couleurs végétales. L'iodaniline est plus pesante que l'eau.

Lorsque, pour la première fois, j'obtins ce composé, je m'attendais à le voir cristalliser en octaèdres; prévision qui semblait justifiée par les formes cristallines de la chloraniline et de la bromaniline, et l'isomorphisme général du chlore, du brome et de l'iode : mais j'ai vainement recherché dans différentes cristallisations de l'iodaniline des formes octaédriques. Dans toutes les dissolutions que j'ai obtenues, l'iode a toujours cristallisé en prismes; d'une solution bouillante elle se dépose, après refroidissement, en longues aiguilles fines comme des cheveux. La masse cristalline obtenue par la solidification de la matière fondue ne donne pas non plus les clivages octaédriques.

Les cristaux d'iodaniline fondent, bien avant le point d'ébullition de l'eau, en une huile jaune. Une petite quantité de cette substance, chauffée au bain-marie, fond complétement à 60 degrés centigrades (140 degrés Fahrenheit); au moment de sa solidification, le thermomètre indiquait 51 degrés centigrades (124 degrés Fahrenheit). Quelquefois la base reste liquide pendant longtemps à la température ordinaire; alors elle se solidifie par la moindre agitation. A des températures plus élevées, l'iodaniline se volatilise sans décomposition; avec l'aide de la vapeur aqueuse, on peut la distiller très-aisément. La vapeur de cette base brûle avec une flamme brillante et fuligineuse.

De même que l'aniline et ses analogues bromés et chlorés, l'iodaniline donne une couleur jaune très-foncée au sapin et à la moelle de sureau, mais ne présente pas la teinte violette caractéristique de l'aniline par l'hypochlorite de chaux. Une dissolution de ce réactif, mêlée avec de l'iodaniline, prend seulement une légère teinte rouge; la solution

aqueuse n'est pas altérée par l'acide chromique. La substance séchée et fondue, mise en contact avec l'acide chromique solide, est cependant détruite avec violence, mais ne s'enflamme pas comme l'aniline et la bromaniline.

*Composés de l'iodaniline.* — Les sels d'iodaniline cristallisent avec la même facilité que ceux d'aniline; ils sont, en général, moins solubles que ceux-ci. Par l'adjonction de l'iode, les propriétés basiques de l'aniline sont considérablement diminuées; une solution d'aniline dans l'eau décompose aisément les sels d'iodaniline, et pendant que l'aniline précipite plusieurs oxydes métalliques, l'iodaniline est seulement capable de déplacer l'alumine de ses sels. Les sels d'oxyde de zinc et ceux de protoxyde de fer ne sont pas décomposés par l'iodaniline; avec le sulfate de cuivre, il se produit un précipité jaune, qui est évidemment un sel double.

*Chlorhydrate d'iodaniline.* — Ce sel n'est que peu soluble dans l'eau froide; la solution aqueuse est précipitée presque entièrement par l'acide chlorhydrique concentré; dissous dans l'eau bouillante, il cristallise en lames ou en aiguilles larges et minces, qui sont solubles dans l'alcool, mais non dans l'éther. L'analyse a donné les résultats suivants :

0gr,4531 de chlorhydrate d'aniline ont donné 0,2573 de chlorure d'argent.

La formule

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az, HCl$$

exige :

| | Théorie. | | Expérience. |
|---|---|---|---|
| 1 éq. d'iodaniline | 218,36 | 85,69 | » |
| 1 éq. d'acide chlorhydrique | 36,50 | 14,31 | 14,44 |
| 1 éq. de chlorhydrate d'iodaniline | 254,86 | 100,00 | |

*Bromhydrate d'iodaniline.* — Ce sel, sous tous les rapports, resseml[illegible]édent.

*Iodhydrate* [illegible] — Ce sel forme une masse

cristalline radiée ; il est beaucoup plus soluble que le précédent et se décompose très-rapidement.

*Sulfate d'iodaniline.* — Ce sel forme des cristaux blanc et brillants ; quant à sa solubilité, elle est exactement la même que celle du chlorhydrate. L'ébullition semble décomposer la solution de ce sel ; dans ce cas, il reste une petite quantité d'une matière complétement insoluble dans l'eau.

Trois déterminations de l'acide sulfurique, faites sur des échantillons provenant de différentes préparations, ont donné un léger excès sur les nombres théoriques.

I. $0^{gr},5249$ de sulfate d'iodaniline ont donné $0,2367$ de sulfate de baryte.

II. $0^{gr},3440$ de sulfate d'iodaniline ont donné $0,2037$ de sulfate de baryte.

III. $0^{gr},3440$ de sulfate d'iodaniline ont donné $0,1577$ de sulfate de baryte.

Ce qui donne, pour 100,

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Acide sulfurique hydraté..... | 18,94 | 19,56 | 19,24 |

La formule

$$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ I \end{matrix}\right\}Az, HSO_4$$

exige :

| | Théorie. | | Moyenne des expériences. |
|---|---|---|---|
| 1 éq. d'iodaniline............ | 218,36 | 81,08 | » |
| 1 éq. d'acide sulfurique hydraté. | 49,00 | 18,32 | 19,24 |
| 1 éq. de sulfate d'iodaniline.... | 267,36 | | |

*Oxalate d'iodaniline.* — Ce sel forme de magnifiques aiguilles, longues et flexibles, qui, de même que le chlorhydrate, sont difficilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

$0^{gr},5020$ d'oxalate d'iodaniline ont donné $0,0969$ de carbonate de chaux.

La formule

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\ I\end{matrix}\right\}AzHC_2O_4$$

exige les nombres suivants :

| | Théorie. | | Expériences. |
|---|---|---|---|
| 1 éq. d'iodaniline............. | 218,36 | 82,92 | » |
| 1 éq. d'acide oxalique hydraté... | 45,00 | 17,08 | 17,37 |
| 1 éq. d'oxalate d'iodaniline...... | 263,36 | 100,00 | |

*Azotate d'iodaniline.* — Ce sel cristallise, d'une solution aqueuse, en belles aiguilles fines comme des cheveux; quelquefois il est plus soluble dans l'eau, surtout lorsqu'elle est bouillante, qu'aucun autre des sels que j'ai observés. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent.

*Bichlorure de platine et d'iodaniline.* — Avec le bichlorure de platine, le chlorhydrate d'iodaniline donne un précipité cristallin d'une belle couleur orange, que l'on peut aisément purifier par des lavages à l'éther.

L'analyse donne les nombres suivants :

I. $0^{gr},2675$ de sel de platine ont donné 0,1050 d'acide carbonique et 0,0451 d'eau.

II. $0^{gr},2771$ de sel de platine ont donné 0,0643 de platine.

III. $0^{gr},1218$ de sel de platine ont donné 0,0281 de platine.

La composition est donc, pour 100 :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Carbone.......... | 16,82 | » | » |
| Hydrogène........ | 1,87 | » | » |
| Platine........... | » | 23,20 | 23,07 |

nombres qui correspondent exactement à la formule

[illegible] $\}$ N,HCl, $PtCl_2$,

comme on peut le voir par la table suivante :

| | | Théorie. | | Expériences. |
|---|---|---|---|---|
| 12 | éq. de carbone............ | 72,00 | 19,95 | 10,82 |
| 7 | éq. d'hydrogène........... | 7,00 | 1,64 | 1,87 |
| 1 | éq. d'azote............... | 14,00 | 3,29 | » |
| 1 | éq. d'iode................ | 126,36 | 25,79 | » |
| 3 | éq. de chlore............. | 106,90 | 25,09 | » |
| 1 | éq. de platine............ | 98,68 | 23,24 | 23,14 |
| 1 | éq. de sel de platine........ | 424,54 | 100,00 | |

Une solution de chlorhydrate d'iodaniline donne, par le bichlorure d'or, un précipité pourpre qui se décompose rapidement.

Le tableau suivant comprend les composés d'iodaniline qui ont été analysés :

Iodaniline...................... $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az$;

Chlorhydrate d'iodaniline........... $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az, HCl$;

Sulfate d'iodaniline............... $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az, HSO_4$;

Oxalate d'iodaniline............... $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az, HC_2O_4$;

Sel de platine.................... $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az, HCl, PtCl_2$.

*Produits de la décomposition de l'iodaniline.* — Les changements que l'iodaniline éprouve lorsqu'elle est traitée par différents agents chimiques sont très-analogues à ceux de l'aniline. Je ne les ai donc étudiés que très-rapidement.

L'iodaniline, chauffée doucement avec le potassium, se décompose avec violence; il se produit de l'iodure et du cyanure de potassium. Une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse concentrée n'a pas d'effet sur l'iodaniline, même à la température de l'ébullition.

Le chlore donne, avec l'iodaniline, les mêmes produits

qu'avec l'aniline, c'est-à-dire de la trichloraniline et de l'acide chlorophénisique. L'iode, dans ce cas, est éliminé sous forme de chlorure.

Le brome agit d'une manière analogue. En ajoutant quelques gouttes de brome dans une solution alcoolique d'iodaniline, il se produit une masse cristalline qui est de la tribromaniline pure; tout l'iode est éliminé sous forme de bromure.

Dans le but d'établir ce fait, un dosage de la tribromaniline ainsi produite a été effectué, et a donné :

$0^{gr},1200$ de matière chauffée avec de la chaux ont donné 0,2076 de bromure d'argent.

| | Théorie. | Expérience. |
|---|---|---|
| Pour 100 : Le brome de la tribromaniline est | 72,28 | 72,68 |

Ce résultat devait être prévu. Dans la chimie inorganique, nous voyons toujours l'iode chassé par le chlore et le brome, et parmi les substances organiques, des faits analogues ont aussi été observés. Conformément aux expériences de M. Bouchardat, l'iodoforme est aisément transformé en chloroforme ou en bromoforme lorsqu'on le traite par le brome ou par le chlore.

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique transforme l'iodaniline en chloroquinone (chloranile) et en acide chlorophénisique.

L'iodaniline est détruite très-rapidement par l'acide nitrique bouillant : dans ce cas, l'iode se dépose, et par l'évaporation on recueille quelques cristaux d'acide nitrophénisique.

Il me reste encore à mentionner une décomposition particulière.

L'ingénieux procédé de M. Melsens pour substituer l'hydrogène au chlore dans l'acide chloracétique est connu de tous les chimistes. Cet acide, dissous dans l'eau, est traité par un amalgame faible de potassium, et tandis que le chlore es[illegible] partie du potassium, l'espace

vide se remplit par une quantité correspondante d'hydrogène, mis en liberté par l'action de ce métal sur l'eau. Ce procédé devient important, surtout dans les cas où la quantité de l'hydrogène est inconnue. Lorsque le docteur Kolbe était à Londres, nous fîmes ensemble quelques expériences de ce genre. Entre autres substances que nous traitâmes par l'amalgame de potassium, étaient la chloraniline et la bromaniline, qui furent converties en aniline avec la plus grande facilité. M. Melsens m'a dit qu'en opérant de la même manière sur les mêmes corps, il était arrivé aux mêmes résultats.

L'iodaniline, d'après mes expériences, éprouve des changements analogues; son azotate, mis en contact avec l'amalgame de potassium, se décompose, et la dissolution donne immédiatement un précipité jaune avec le nitrate d'argent. Une faible quantité d'aniline est cependant reproduite dans ce cas; la plus grande partie éprouve une autre transformation : elle se convertit en un composé jaune, cristallin, d'une odeur aromatique, et dont je n'ai pas encore reconnu la composition d'une manière certaine.

La reproduction de l'aniline au moyen de l'iodaniline peut se produire aussi au moyen de l'hydrogène naissant. Pour cela, il suffit de chauffer une dissolution acide de sulfate d'iodaniline avec quelques grenailles de zinc pendant quelques minutes; l'amidon indique alors la mise en liberté de l'iode : l'addition de potasse et l'agitation avec de l'éther, sépare l'aniline, qui peut être alors décelée par une solution d'hypochlorite de chaux.

L'action du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène sur l'aniline apporte une confirmation intéressante au fait de l'affinité décroissante de ces radicaux pour l'hydrogène.

En traitant l'aniline par le chlore, le groupement moléculaire de ce corps est presque entièrement détruit; la presque totalité se transforme en acide chlorophénisique,

corps qui n'a que de faibles ressemblances avec le corps primitif, tandis que de petites quantités de trichloraniline neutre prennent naissance.

Le brome agit puissamment sur l'aniline; cependant son action se borne à une substitution, 3 équivalents d'hydrogène étant remplacés par 3 équivalents de brome dans la formation de tribromaniline neutre.

Avec l'iode, nous avons vu que nous obtenions un composé dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par de l'iode, le produit conservant toujours les propriétés basiques du corps primitif.

Enfin, le cyanogène n'est pas capable d'éliminer l'hydrogène; il se combine directement avec l'aniline, et produit un corps dans lequel les caractères principaux de l'aniline ne sont pas altérés.

## MÉMOIRE SUR L'EXISTENCE DE DEUX NOUVEAUX CORPS DE LA SÉRIE AMYLIQUE;

Par M. Ossian HENRY fils.

Les travaux entrepris dans ces dernières années, sur l'huile de pommes de terre, par MM. Cahours et Balard, ayant démontré que ce corps possède les propriétés d'un alcool analogue avec l'alcool ordinaire, on a cherché depuis à produire une foule de corps ou éthers viniques correspondant aux composés de la série éthylique.

Dans la série des composés sulfurés de l'amyle, il manquait le bisulfure et le sulfocyanure que j'ai cherché à obtenir. Je me suis appuyé, pour cela, sur le procédé si commode qu'a donné M. Pelouze, pour préparer, par simple distillation du sulfovinate de potasse et du cyanure de potassium, l'éther cyanhydrique, procédé que M. Cahours a si avantageusement suivi pour préparer certains corps sul-

furés des séries alcoolique et méthylique, et je suis arrivé à des résultats que je crois pouvoir communiquer.

*Bisulfure d'amyle.*

Si l'on distille environ volumes égaux de sulfoamylate de potasse cristallisé et de bisulfure de potassium très-concentré, on obtient pour résultat, de l'eau et un liquide jaunâtre, huileux, plus léger que l'eau et dégageant une odeur forte et pénétrante. Ce produit est le bisulfure d'amyle.

L'équation suivante indique la réaction qui se passe dans cette opération :

$$2\,SO^3, C^{10}H^{11}O, KO + KS^2 = 2\,(SO^3, KO) + \underbrace{C^{10}H^{11}S^2}_{\text{bisulfure d'amyle}}.$$

Le bisulfure d'amyle distillé deux ou trois fois sur du chlorure de calcium fondu, donne deux produits; le premier commence à bouillir vers 210 degrés, il est jaunâtre, et n'est presque composé que de monosulfure d'amyle.

Le second produit bout entre 240 et 260 degrés; c'est un liquide d'une belle couleur jaune ambrée, brûlant avec une flamme blanche, épaisse et très-éclairante. Il répand une odeur alliacée très-vive et très-pénétrante. La densité de ce produit, prise à 18 degrés, est égale à 0,918.

Il est bon d'opérer dans une cornue d'une capacité trois ou quatre fois aussi grande que le volume du mélange de sulfoamylate de potasse et de bisulfure de potassium, car la distillation se fait avec un grand boursouflement.

J'ai essayé l'action de plusieurs réactifs sur ce produit, mais je n'ai rien obtenu de remarquable : ainsi, par l'acide sulfurique pur, on a une faible coloration à froid, et à chaud la liqueur devient brune; il se dégage de l'acide sulfureux en abondance, et si l'on ajoute de l'eau au mélange, la liqueur prend un aspect blanc-jaunâtre, laiteux, dû sans doute à la grande division de l'huile dans l'eau, et le pro-

duit dégage alors une odeur qui rappelle un peu celle du thym et celle du raifort.

L'acide chlorhydrique pur et l'eau régale n'ont d'action ni à chaud ni à froid.

Une solution concentrée de potasse a une action à peu près nulle sur le bisulfure d'amyle : à froid, la liqueur devient laiteuse, et brunit à chaud, sans que l'huile soit détruite.

L'ammoniaque ne produit rien ni à froid ni à chaud.

*Analyse.*

Soumis à la calcination avec l'oxyde de cuivre, le bisulfure d'amyle m'a donné les résultats suivants :

| | Premier échantillon. Moyenne de 3 analyses. | Second échantillon. Moy. de 4 analyses. | | Théorie. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C......... | 58,00 | 58,42 | $C^{10}$.... | 60 | 58,3 |
| H......... | 9,71 | 10,26 | $H^{11}$.... | 11 | 10,6 |
| S......... | 32,29 | 31,32 | $S^{2}$..... | 32 | 31,1 |
| | | | | 103 | 100,0 |

Dans ces expériences, le soufre a été obtenu par différence.

J'ai voulu prendre la densité de vapeur de ce produit; mais comme il faut chauffer vers 290 ou 295 degrés, à cette température élevée la matière se décompose sans donner de résultat.

*Sulfocyanure d'amyle.*

Si l'on prend environ volumes égaux de sulfoamylate de potasse et de sulfocyanure de potassium, tous deux cristallisés, qu'on les mélange bien intimement et qu'on les introduise dans une grande cornue munie d'une allonge et d'un récipient refroidi, en prenant absolument les mêmes précautions que pour le produit précédent, on obtient, après avoir chauffé le mélange, de l'eau et un liquide huileux abondant blanc-jaunâtr[illegible] léger que l'eau, et exhalant une odeur pénétrante [illegible] est un peu citronnée, surtout

quand on chauffe le produit. Ce liquide est le sulfocyanure d'amyle.

Mis en digestion à plusieurs reprises, sur du chlorure de calcium fondu, et distillé, il donne un liquide incolore très-fluide, qui commence à bouillir à 170 degrés et monte jusqu'à 260 degrés. Ce produit brûle avec une flamme blanche fuligineuse, analogue à celle du produit précédent. La densité du sulfocyanure d'amyle, prise à 20 degrés, est égale à 0,905.

L'équation suivante indique la formation du sulfocyanure d'amyle :

$$2\,SO^3, C^{10}H^{11}O, KO + C^2AzS, KS = 2(SO^3, KO) + \underset{\text{sulfocyanure d'amyle}}{C^{12}H^{11}AzS^2}.$$

On peut décomposer la formule du sulfocyanure d'amyle et montrer qu'on peut parfaitement le considérer comme un analogue du sulfocyanure de potassium :

$$\underset{\text{sulfocyanure d'amyle}}{C^{12}H^{11}AzS^2} = \underset{\text{sulfocyanogène}}{C^2AzS}, \quad \underset{\text{sulfure d'amyle}}{C^{10}H^{11}S}$$

$$\underset{\text{sulfocyanure de potassium}}{C^2KAzS^2} = \underset{\text{sulfocyanogène}}{C^2AzS}, \quad \underset{\text{sulfure de potassium}}{KS.}$$

L'acide sulfurique pur colore faiblement le sulfocyanure d'amyle, à froid en jaune orangé, et à chaud en brun. En ajoutant de l'eau, l'huile se sépare pour remonter à la surface du liquide.

L'acide chlorhydrique pur, l'eau régale et l'ammoniaque sont sans action sur ce produit à chaud et à froid, et une solution concentrée de potasse le colore seulement en brun noirâtre.

*Analyse.*

J'ai recueilli la portion du produit bouillant entre 195 et 210 degrés, qui est la plus abondante, et je l'ai soumise à la calcination avec l'oxyde de cuivre. J'ai obtenu les résultats suivants qui m'ont été donnés par deux échantillons différents :

| | Premier échantillon. Moyenne de 3 analyses. | Second échantillon. Moy. de 2 analyses. | Théorie. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C. . . . . . . . . . . | 56,62 | 56,75 | $C^{12}$. . . | 72 | 55,8 |
| H. . . . . . . . . . . | 8,68 | 9,26 | $H^{11}$. . . | 11 | 8,5 |
| Az. . . . . . . . . . | 10,80 | 10,36 | Az . . . | 14 | 10,9 |
| S (par différ.). | 23,90 | 23,63 | $S^2$. . . . | 32 | 24,8 |
| | | | | 129 | 100,0 |

Pour doser l'azote, il faut se servir d'un tube très-long, avec une très-forte colonne de cuivre réduit et d'oxyde de cuivre, sans quoi la décomposition ne se fait qu'imparfaitement, et on a, outre l'azote, une certaine quantité d'oxyde de carbone, ainsi que je m'en suis aperçu par l'expérience; deux dosages m'avaient en effet donné, au lieu de 10,9 pour 100 d'azote, les nombres 13,07 et 13,18, qui concordaient il est vrai, mais qui indiquaient un volume de gaz rendu trop considérable par la quantité d'oxyde de carbone mêlé à l'azote.

J'ai pris la densité de vapeur du sulfocyanure d'amyle, et je n'ai pu m'expliquer pour quelle cause je l'ai toujours trouvée plus forte que la théorie ne l'indiquait. Voici les résultats que j'ai obtenus et que je crois devoir néanmoins communiquer.

*Premier échantillon.*

Produit bouillant entre 195 et 210 degrés.

| | |
|---|---|
| Température du bain. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 250° |
| Température de l'air. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 23° |
| Pression. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,762 |
| Capacité du ballon. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | $199^{cc}$ |
| Excès de poids du ballon. . . . . . . . . . . . . . . . . . | $0^{gr}$,509 |
| Air restant. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0 |
| Ce qui donne pour le poids du litre. . . . . . . . . . . | 7,018 |
| Et par conséquent la densité cherchée. . . . . | 5,44 |

*Second échantillon.*

Produit bouillant entre 195 et 210 degrés. (1re expérience.)

| | |
|---|---|
| Température du bain | 255° |
| Température de l'air | 10° |
| Pression | 0,760 |
| Capacité du ballon | 201cc |
| Excès de poids du ballon | 0gr,536 |
| Air restant | 0 |
| Ce qui donne pour le poids du litre | 7,78 |
| Et par conséquent pour la densité cherchée | 6,03 |

(2e expérience.)

| | |
|---|---|
| Température du bain | 265° |
| Température de l'air | 10° |
| Pression | 0,770 |
| Capacité du ballon | 148cc |
| Excès de poids du ballon | 0gr,468 |
| Air restant | 0 |
| Ce qui donne pour le poids du litre | 8,57 |
| Et par conséquent pour la densité cherchée | 6,63 |

| | Théorie. |
|---|---|
| 24 vol. vap. $C^{12}$ | 10,128 |
| 22 vol. vap. $H^{11}$ | 1,522 |
| 2 vol. vap. Az | 1,944 |
| 2 vol. vap. $S^2$ | 4,422 |
| | 18,016 |

$$\frac{18,016}{4} = 4,504$$

*Acide sulfoamilolique.*

Dans la série éthylique, en faisant bouillir le bisulfure éthylique, le mercaptan (sulfhydrate de sulfure d'éthyle) ou le sulfocyanure d'éthyle, avec de l'acide nitrique pur étendu d'un peu d'eau, on obtient un acide qui se combine aux bases pour donner des sels parfaitement cristallisés : c'est l'acide sulfoétholique obtenu pour la première fois par MM. Kopp d'une part, et Lœvig et Widmann de l'autre.

Son homologue, l'acide sulfométholique, dont l'existence a été reconnue à la fois par MM. Cahours et Muspratt, se prépare d'une manière identique en traitant par l'acide nitrique, soit le bisulfure, soit le mercaptan, soit le sulfocyanure de série méthylique.

Ce qui est à remarquer, c'est que ni le monosulfure éthylique, ni le monosulfure méthylique ne fournissent de résultats semblables avec l'acide nitrique, qui est sans action sur eux.

Dans la série amylique, le monosulfure ne donne rien non plus; mais le mercaptan amylique fait, avec l'acide nitrique, un acide obtenu la première fois par Gerathewoll, qui le nomma acide sulfosulfamisique ou sulfoamilolique. Cet acide donne avec les bases des sels parfaitement cristallisés.

J'ai pensé que les deux corps que je viens d'obtenir devaient par analogie produire aussi ce même acide; c'est en effet ce que j'ai obtenu.

J'ai traité le bisulfure d'amyle par l'acide nitrique pur, étendu environ du tiers de son poids d'eau, j'ai fait bouillir jusqu'à séparation de l'huile et j'ai saturé par du carbonate de baryte; j'ai filtré et évaporé ma liqueur, qui par refroidissement m'a donné des cristaux blancs et brillants de sulfoamilolate de baryte. Pour les séparer du nitrate de baryte qu'ils auraient pu entraîner, je les ai repris par l'alcool qui a dissous seulement le sulfoamilolate de baryte.

L'équation suivante indique ce qui se produit dans cette opération :

$$C^{10}H^{11}S^{2} + AzO^{5}, HO = C^{10}H^{11}S^{2}O^{5} + HO = \underbrace{C^{10}H^{12}S^{2}O^{6}}_{\text{acide sulfoamilolique}}.$$

L'azote se dégage sous forme de vapeurs rutilantes et de gaz nitreux.

Avec le sulfocy[illegible] amyle, la réaction est identique; il se forme de l'[illegible] lolique, et le charbon en

excès et l'azote se dégagent sous forme d'acide carbonique et de produits oxygénés de l'azote :

$$C^{12}H^{11}AzS^{2} + AzO^{5}HO = C^{10}H^{12}S^{2}O^{6}$$

acide sulfoamilolique

*Analyse.*

J'ai soumis à l'analyse le sulfoamilolate de baryte par la combustion avec l'oxyde de cuivre, et j'ai obtenu les résultats suivants :

| | | | Théorie. | |
|---|---|---|---|---|
| ....... | 27,31 | $C^{10}$....... | 60 | 27,27 |
| H....... | 4,99 | $H^{12}$....... | 12 | 5,00 |
| S....... | 14,34 | $S^{2}$....... | 32 | 14,54 |
| O....... | 22,30 | $O^{6}$....... | 48 | 21,81 |
| Ba...... | 31,06 | Ba. ..... | 68 | 31,28 |
| | | | 220 | 100,00 |

En terminant ce Mémoire, j'adresserai mes remercîments bien sincères à M. Regnault, qui a bien voulu me permettre d'exécuter ce travail dans son laboratoire de l'École Polytechnique, et à M. Cahours, dont les excellents conseils m'ont toujours été prodigués avec tant de bienveillance.

## NOTE SUR LA CONVERSION DU MALATE DE CHAUX EN ACIDE SUCCINIQUE;

PAR M. DESSAIGNES.

L'asparagine, comme nous l'a appris M. Piria, peut être considérée comme l'amide de l'acide malique. Quand elle est impure et en solution aqueuse, elle ne tarde pas à fermenter et se convertir ainsi en succinate d'ammoniaque. J'ai pensé que si l'acide malique ou l'un de ses sels étaient susceptibles d'éprouver le même genre de fermentation, les rapports découverts par M. Piria, entre l'asparagine et l'a-

cide malique, en recevraient une plus complète démonstration.

Le malate de chaux neutre, tel qu'on l'obtient des baies de sorbier, par le procédé de M. Liebig, a été abandonné sous une couche d'eau un peu haute et dans un vase couvert d'un simple papier; c'était à l'automne de 1847. Au bout de trois mois, l'eau surnageante était en partie remplie d'une production mucilagineuse et sans doute organisée. Dans cette production et sur les parois du vase, on voyait une abondance de beaux cristaux de carbonate de chaux hydraté. L'eau filtrée précipitait faiblement par l'acétate plombique. La formation du carbonate de chaux et du mucilage s'est arrêtée, et à mesure que la température se relevait, c'est-à-dire pendant le printemps et l'été de cette année, j'ai vu, au-dessus du malate calcique, qui diminuait insensiblement, se produire une couche composée de cristaux prismatiques très-fins et serrés; cette couche était soulevée par quelques grosses bulles de gaz qui étaient sorties du malate de chaux.

Cette masse de cristaux a été dissoute dans l'eau chaude, précipitée par le carbonate sodique et filtrée. J'ai obtenu ainsi une dissolution très-peu colorée qui précipitait l'acétate de plomb, le nitrate d'argent, le chlorure ferrique neutre et le chlorure barytique additionné d'alcool et d'ammoniaque. La liqueur a été concentrée, traitée par l'acide chlorhydrique en faible excès, évaporée à siccité, et le résidu traité à plusieurs reprises par l'éther bouillant. La solution éthérée par l'évaporation spontanée a laissé de beaux prismes incolores d'un acide volatil sans décomposition, brûlant avec flamme et sans résidu sur la lame de platine; en un mot, de l'acide succinique.

En effet, le sel d'argent, bien lavé et séché à 100 degrés, a été calciné et a donné, pour $0^{gr},624$ de matière, $0^{gr},405$ d'argent, ou, pour 100, 64,80; le calcul donne 65,06.

L'acide, purifié par une dissolution dans l'eau et séché à 100 degrés, a été brûlé avec de l'oxyde de cuivre.

I. $0^{gr}$,253,5 d'acide ont donné 0,120 d'eau et 0,380 d'acide carbonique.

II. $0^{gr}$,452,5 de matière ont donné 0,213 d'eau. L'acide carbonique a été perdu.

On a donc :

| | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | Calculé. |
| C.......... | 40,88 | » | 40,68 |
| H.......... | 5,25 | 5,23 | 5,08 |
| O.......... | » | » | 54,24 |
| | | | 100,00 |

L'acide succinique représente une partie notable du poids du malate de chaux soumis à la fermentation. Dans une autre expérience, que j'abrégerai, sans doute, en maintenant autour du vase une température uniforme de 30 à 35 degrés, je compte déterminer approximativement la quantité d'acide succinique que l'on peut obtenir d'un poids donné de malate calcique.

L'asparagine paraît exister dans les jeunes pousses des plantes qui composent la nombreuse famille des Légumineuses. Je n'ai pas fait germer de graines appartenant à cette famille, qui ne m'en ait fourni en abondance. Je citerai les fèves, les haricots, les lentilles, les pois, le trèfle, la luzerne, le sainfoin, le cytise faux-ébénier. Quel est le principe commun à toutes ces graines et qui se métamorphose en asparagine, dans l'acte de la germination; est-ce la légumine? C'est une question que je m'efforcerai de résoudre au printemps prochain.

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — DÉCEMBRE 1848.

| JOURS. | 9 HEURES DU MATIN. | | | MIDI. | | | 3 HEURES DU SOIR. | | | 9 HEURES DU SOIR. | | | THERMOMÈTR. | | ÉTAT DU CIEL | VENTS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Maxim. | Minim. | A MIDI. | à MIDI. |
| 1 | 753,88 | + 7,2 | | 753,15 | + 9,9 | | 753,14 | + 9,4 | | 753,38 | + 6,7 | | +10,1 | + 5,6 | Nuageux.... ...... .. | S. |
| 2 | 748,41 | + 5,4 | | 748,86 | + 8,8 | | 748,64 | + 8,6 | | 751,88 | + 5,0 | | + 9,6 | + 5,1 | Nuageux............. | S. O. |
| 3 | 756,87 | + 4,0 | | 757,10 | + 7,8 | | 756,85 | + 8,4 | | 754,90 | + 7,8 | | + 8,6 | + 2,8 | Beau.......... ...... | O. |
| 4 | 748,96 | + 5,8 | | 746,36 | +10,1 | | 744,38 | +11,2 | | 740,96 | + 9,7 | | +11,7 | + 4,1 | Très-nuageux....... | S. |
| 5 | 742,46 | + 6,3 | | 743,25 | + 9,6 | | 744,33 | + 9,6 | | 745,66 | + 7,6 | | +10,6 | + 5,5 | Nuageux............. | S. O fort. |
| 6 | 746,96 | + 9,5 | | 746,90 | +10,0 | | 744,27 | +11,6 | | 747,83 | +11,6 | | +11,9 | + 7,8 | Couvert............. | S. |
| 7 | 754,04 | +11,0 | | 754,89 | +13,7 | | 755,01 | +13,2 | | 756,44 | + 9,8 | | +13,7 | + 7,8 | Nuageux........... . | S. S. O. fort. |
| 8 | 760,73 | + 8,7 | | 761,73 | +11,6 | | 762,39 | +12,2 | | 763,65 | + 7,7 | | +12,9 | + 7,9 | Beau................ | S. |
| 9 | 767,17 | + 5,1 | | 767,27 | +10,2 | | 767,24 | +10,9 | | 768,45 | + 6,8 | | +10,9 | + 4,6 | Beau................ | S. |
| 10 | 768,36 | + 3,8 | | 767,57 | + 9,0 | | 766,18 | +11,7 | | 765,44 | + 5,9 | | +11,8 | + 3,0 | Beau ........... ... | S. E. |
| 11 | 765,29 | + 2,3 | | 765,50 | + 7,2 | | 765,53 | + 8,9 | | 766,07 | + 3,7 | | + 8,9 | + 1,4 | Beau................ | S. S. E. |
| 12 | 766,70 | + 3,2 | | 766,30 | + 7,0 | | 765,99 | + 8,6 | | 765,22 | + 6,2 | | + 8,6 | + 1,6 | Éclaircies........... | S. E. |
| 13 | 763,20 | + 6,4 | | 762,48 | +10,0 | | 761,77 | + 9,9 | | 761,78 | + 7,3 | | +11,1 | + 4,7 | Beau ............. . | S. E. |
| 14 | 757,30 | + 2,3 | | 756,31 | + 7,2 | | 755,60 | + 8,7 | | 757,98 | + 9,8 | | + 9,8 | + 1,7 | Beau............... | S. S. E. |
| 15 | 758,05 | + 6,3 | | 756,98 | + 9,8 | | 756,60 | +11,6 | | 757,01 | +10,5 | | +11,6 | + 5,0 | Couvert............. | S. E. |
| 16 | 756,27 | + 9,6 | | 755,62 | +12,6 | | 754,49 | +11,5 | | 754,17 | + 8,9 | | +12,6 | + 9,4 | Couvert............. | S. |
| 17 | 755,82 | + 7,2 | | 756,35 | +11,3 | | 756,71 | +10,9 | | 757,87 | + 8,1 | | +11,9 | + 6,2 | Couvert....... ..... | S. |
| 18 | 756,70 | + 6,3 | | 755,71 | +10,3 | | 754,70 | +11,1 | | 754,80 | + 4,5 | | +12,4 | + 6,1 | Nuageux...... ...... | S. |
| 19 | 754,25 | + 2,0 | | 754,15 | + 5,4 | | 754,36 | + 6,6 | | 755,31 | + 3,7 | | + 7,9 | + 1,9 | Beau................ | S. E. |
| 20 | 759,60 | + 5,2 | | 760,50 | + 3,8 | | 761,01 | + 3,3 | | 762,76 | — 1,0 | | + 5,6 | + 2,8 | Couvert. ............ | E. N. E. |
| 21 | 763,93 | — 5,6 | | 763,41 | — 3,7 | | 762,90 | — 2,2 | | 762,95 | — 3,9 | | — 2,2 | — 5,8 | Beau. ........... . | N. E. |
| 22 | 762,87 | — 4,6 | | 763,23 | — 1,3 | | 763,59 | 0,0 | | 764,19 | — 3,0 | | 0,0 | — 4,8 | Beau................ | E. |
| 23 | 763,98 | — 6,0 | | 763,24 | — 3,4 | | 762,97 | — 1,6 | | 762,39 | — 2,7 | | — 1,6 | — 6,3 | Beau................ | E. N. E. |
| 24 | 759,57 | — 1,2 | | 758,26 | + 1,4 | | 756,63 | + 3,2 | | 755,89 | + 1,5 | | + 3,2 | — 4,0 | Couvert. ............ | E. S. E. |
| 25 | 758,24 | + 4,6 | | 758,27 | + 6,2 | | 759,05 | + 6,2 | | 761,77 | + 4,0 | | + 6,6 | + 2,0 | Couvert............. | O. S. O. |
| 26 | 763,55 | + 4,6 | | 763,28 | + 4,7 | | 763,23 | + 5,5 | | 763,28 | + 5,4 | | + 5,6 | + 3,7 | Couvert. ........ .. | S. |
| 27 | 763,65 | + 6,8 | | 763,55 | + 8,2 | | 763,12 | + 8,4 | | 761,29 | + 6,9 | | + 8,5 | + 5,2 | Brouillard .......... | S. |
| 28 | 752,32 | + 8,8 | | 752,34 | + 8,8 | | 753,60 | + 9,2 | | 758,09 | + 5,2 | | + 9,3 | + 6,9 | Quelques goutt. de pl. | S. O. |
| 29 | 760,75 | + 4,3 | | 760,45 | + 4,5 | | 760,58 | + 4,4 | | 760,64 | + 4,0 | | + 4,6 | + 4,2 | Couvert............ | N. N. O. |
| 30 | 759,96 | + 3,3 | | 759,17 | + 3,8 | | 758,90 | + 4,5 | | 758,65 | + 4,1 | | + 4,6 | + 3,3 | Couvert............. | E. |
| 31 | 759,58 | + 4,1 | | 759,40 | + 4,4 | | 759,51 | + 3,2 | | 759,95 | + 2,0 | | + 4,5 | + 3,9 | Couvert. . ....... ... | E. N. E. |
| 1 | 754,78 | + 6,7 | | 754,71 | +10,1 | | 754,24 | +10,7 | | 754,86 | + 7,9 | | +11,2 | + 5,4 | ... Moy. du 1er au 10 | Pluie en cent. |
| 2 | 759,32 | + 5,1 | | 758,99 | + 8,5 | | 758,68 | + 9,1 | | 759,30 | + 6,2 | | +10,0 | + 4,1 | ... Moy. du 11 au 20 | Cour. 4,172 |
| 3 | 760,76 | + 0,2 | | 760,51 | + 3,1 | | 760,37 | + 3,7 | | 760,82 | + 2,1 | | + 3,9 | + 0,8 | ... Moy. du 21 au 31 | Terr. 3,482 |
| | 758,37 | + 4,4 | | 758,15 | + 7,0 | | 757,85 | + 7,7 | | 758,41 | + 5,3 | | + 8,2 | + 3,3 | ... Moyenne du mois...... + | 5°,8 |

# CONSIDÉRATIONS SUR LE POIDS ATOMIQUE DU CUIVRE ET SUR QUELQUES COMPOSÉS DE CE MÉTAL;

PAR M. J. PERSOZ.

---

S'il est un nombre exprimant l'équivalent d'un métal, qui, dans les expériences de contrôle auxquelles on soumet de nos jours les corps simples, ne subisse que de légères variations, c'est assurément celui qui représente l'équivalent du cuivre, qui ne peut osciller qu'entre les deux termes obtenus par les plus grands analystes de notre époque, Proust et Berzelius. Le premier a démontré, dans ses recherches sur le cuivre (*Annales de Chimie*, tome XXXII, page 26), « que 100 parties de cuivre oxydé de manière à » produire l'oxyde noir exigent 25 parties d'oxygène; que » l'oxydation, ajoute-t-il, ait lieu dans la nature ou par la » main de l'homme; » d'où il suit, d'après Proust, que le nombre 400 représente l'équivalent du cuivre. Berzelius, de son côté, en opérant la réduction de l'oxyde cuivrique (*Théorie des Proportions*, Paris, 1819), est arrivé à ce résultat, que 100 parties de cuivre se combineraient à 25,2772 d'oxygène, et par conséquent l'équivalent serait ici seulement égal à 395,693. Mais si, d'une part, la chaleur spécifique du cuivre 0,09515, Regnault, 0,0949, Dulong, de laquelle on déduit un nombre inférieur au précédent, d'une autre, les expériences récentes de MM. Erdmann et Marchand, qui assignent à ce métal, comme expression de son équivalent, le nombre 396,66, sont des faits qui tendent à prouver que le nombre obtenu par Berzelius est plus rapproché de la vérité que celui qu'indique Proust, il en est aussi d'autres, comme nous le verrons dans ce travail même, qui militent en faveur des résultats obtenus par ce dernier chimiste.

Pour représenter l'équivalent ou la masse moléculaire

l'oxyde cuivrique; mais nous préférons passer immédiatement aux faits les plus délicats de la question, nous voulons parler de la composition des sels cuivriques, et surtout des phénomènes particuliers qu'engendrent les doubles décompositions qu'ils déterminent:

*De leur composition,* parce qu'on rencontre un très-grand nombre de sels basiques formés par l'union de l'oxyde cuivrique avec les acides qui ont le moins d'aptitude à développer de ces sortes de sels, et que d'ailleurs ceux-ci se forment dans des circonstances où, à priori, il est naturel de concevoir la formation de sels plus simples. Ainsi, l'oxyde cuivrique étant représenté par Cu O, un sel cuivrique soluble (sulfate ou nitrate) devrait former par double décomposition, à l'aide d'un carbonate alcalin, du carbonate cuivrique d'après l'équation

$$\left.\begin{matrix}\dddot{S}\ \dot{Cu} \\ \ddot{C}\ \dot{K}\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\dddot{S}\ \dot{K} \\ \ddot{C}\,\dot{Cu}\ \text{insoluble};\end{matrix}$$

mais, au lieu de ce composé, c'est du carbonate bicuivrique qui se précipite,

$$\ddot{C} + \dot{Cu}\,\dot{Cu} + Aq;$$

par conséquent, il se forme des quantités correspondantes de bicarbonate potassique.

*De leurs doubles décompositions;* car il n'y a rien de plus surprenant que de voir, ainsi que l'ont constaté Vogel d'abord (1), Brunner (2), Graham (3) et Bœttger (4) ensuite, du sulfate potassique opérer la décomposition du sulfate cuivrique. Les sulfates cuivrique et potassique sont, en effet, l'un et l'autre solubles et neutres, dans l'acception consacrée par M. Gay-Lussac, en ce sens qu'ils sont formés de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de base;

(1) Journal de Schweiger.

(2) *Annales de Poggendorff,* tome XV, page 476; tome XXXII, page 221.

(3) *Philosophical M*

(4) *Annales de Pog*

par conséquent, rien, en partant du point de vue de la composition assignée à l'oxyde cuivrique, ne peut faire prévoir une double décomposition anomale, et cependant elle a lieu en donnant naissance à des composés assez complexes, au nombre desquels figurent, d'une part, des sels basiques, d'une autre, du bisulfate potassique.

Ce fait anomal que produit le sulfate cuivrique se réalise aussi bien avec le nitrate de la même base; il en est de même quand on remplace le sulfate potassique par le sulfate sodique, ou par le chromate potassique, l'acide chromique étant isomorphe avec l'acide sulfurique.

Toutes ces particularités, toutes ces anomalies ne tiennent, pensons-nous, qu'à la manière dont on a envisagé jusqu'ici la série d'oxydation du cuivre; qu'on modifie celle-ci et que l'on considère la génération des composés cuivriques, conformément aux principes des combinaisons binaires successives (1), et ces faits anomaux disparaîtront. Alors, de même que dans l'acide sulfurique, nous n'envisageons que les corps qui servent à le former, ou dans lesquels il se décompose, c'est-à-dire de l'acide sulfureux et de l'oxygène, nous ne verrons dans l'oxyde cuivrique que de l'oxyde cuivreux et de l'oxygène. Cette distinction, insignifiante en apparence, est cependant d'une importance réelle, car elle nous oblige à envisager les composés oxydés du cuivre comme formés :

Si $\quad Cu = 800$ ou $791$,

l'oxyde cuivreux par

$$Cu + O,$$

et l'oxyde cuivrique par

$$CuO + O.$$

Si $\quad Cu = 400$ ou $395,6$,

---

(1) Nous avons exposé ce principe dans un Mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LX, page 113, et dans notre *Introduction à l'étude de la Chimie*, Strasbourg, 1838 et 1839; enfin nous en

l'oxyde cuivreux par

$$Cu + \frac{O}{2},$$

et l'oxyde cuivrique par

$$Cu\frac{O}{2} + \frac{O}{2}.$$

Deux objections seront probablement élevées contre cette manière d'envisager la génération de ces composés oxydés. On dira, par exemple, qu'en adoptant la première des deux suppositions ci-dessus, on est forcé, pour exprimer le poids relatif de la masse moléculaire du cuivre, de renoncer au nombre déduit de la chaleur spécifique de ce métal, et qu'en admettant la deuxième, on se met en contradiction avec deux lois, celle de l'isomorphisme, puisque le sulfate cuivrique ne devient plus comparable aux sulfates zincique et niccolique, avec lesquels il est isomorphe ; celle de la composition des sulfates, puisqu'il est impossible d'admettre un sulfate où l'oxygène serait :: $\frac{O}{2}$ : 3, lorsque dans tous les sulfates neutres, l'oxygène de l'oxyde est à l'oxygène de l'acide :: 1 : 3.

L'argument tiré de la chaleur spécifique n'a qu'une valeur relative, car plusieurs corps, et notamment l'argent, ont une chaleur spécifique qui, quand on veut la faire servir à la détermination de l'équivalent, conduit à un nombre tout différent de celui auquel on arrive par des déterminations directes à l'aide de la balance.

Quant à l'isomorphisme, nous avons établi, page 837 de notre *Introduction*, qu'il n'est réel et complet, dans l'acception du mot consacré par M. Mitscherlich, qu'autant que deux corps, sous une unité de volume, possèdent certaines propriétés physiques comparables, et il n'est pas

---

avons fait depuis quin[illegible] [illegible]aculté de Strasbourg, la base de l'enseignement qui nous [illegible]

démontré pour nous que l'oxyde zincique et l'oxyde cuivrique soient isomorphes à ce titre ; d'ailleurs n'est-il pas étonnant de voir les sulfates ferreux et cuivrique cristalliser l'un et l'autre en toute espèce de proportions, lorsque le premier contient 7 équivalents d'eau, et le second seulement 5?

L'argument tiré de la loi de composition aurait seul une grande importance si les sels cuivriques subissaient de doubles décompositions régulières ; mais comme il en est autrement, l'opinion que nous soutenons nous paraît plus probable, et c'est à la justifier que nous allons nous attacher. A cet effet, nous reprendrons les principaux faits dont nous venons de parler, et chercherons à les expliquer à l'aide du principe des *combinaisons binaires successives*.

Si, comme nous l'avons établi précédemment, le cuivre, en s'unissant à l'oxygène, forme un premier composé, l'oxyde cuivreux, et ce dernier en se combinant à son tour avec l'oxygène, l'oxyde cuivrique, la densité du cuivre et de l'oxygène étant connue, nous devons pouvoir appliquer ici les lois d'après lesquelles les corps se combinent en volume, et vérifier ces compositions par le même procédé qu'a suivi avec tant de succès M. Gay-Lussac dans ses travaux sur le cyanogène, le cyanide hydrique, les alcools, les éthers, etc. ; il faut, en un mot, que le système de combinaison adopté par nous, nous ramène aux densités établies par l'expérience.

Fixons-nous d'abord sur les densités du cuivre, des oxydes cuivreux et cuivrique, de l'oxygène, et, après avoir énoncé les lois de la combinaison des corps en volume, nous en ferons une application aux cas particuliers qui nous occupent.

*Densité du cuivre.* — Les nombres qui expriment la densité de ce métal sont très-différents : ainsi l'on a trouvé, savoir :

| | | |
|---|---|---|
| Pour le cuivre fondu... | 8,85 | Brisson; |
| Pour le cuivre forgé... | 8,95 | |
| Pour le cuivre laminé.. | 8,878 | |
| *Idem*............. | 8,895 | Hachette; |
| *Idem*............. | 8,51 | Hérapath; |
| Pour le cuivre rosette.. | 8,84 | |
| | 8,9 | |
| | 8,83 | Berzelius; |
| | 8,9463 | |
| | 8,9587 | Scheerer et Marchand; |
| | 8,762 | Musschenbrock; |
| | 8,588 | Haüy. |

La moyenne des données les plus concordantes est 8,891; théoriquement, nous arrivons au chiffre 8,86.

*Densité de l'oxyde cuivreux.* — La densité de l'oxyde cuivreux a été donnée par plusieurs expérimentateurs; mais les nombres obtenus sont tellement en désaccord, que nous avons dû entreprendre à ce sujet quelques expériences d'après lesquelles la densité de l'oxyde cuivreux serait comprise entre 5,375 et 5,340.

M. Polidor Boulay, qui a pris la densité de l'oxyde cuivreux cristallisé, est arrivé au nombre 5,300.

*Densité de l'oxyde cuivrique.* — La densité de cet oxyde peut varier selon les circonstances où il se forme. Obtenu par la calcination du sulfate, il possède une densité plus grande que quand il provient de la décomposition du nitrate ou de l'hydrate. Le nombre 6,225 est celui que nous ont fourni plusieurs pesées.

*Densité de l'oxygène.* — Comme on ne connaît l'oxygène libre que sous forme de gaz, nous avons dû rechercher indirectement quel pouvait être le volume de ce corps à l'état solide pour en déduire la pesanteur spécifique. A cet effet, deux voies s'offraient à nous : l'une, qui a déjà été suivie par plusieurs chimistes, consistant à retrancher de

la pesanteur spécifique d'un oxyde celle du métal qui le constitue, ce qui donne par hypothèse la densité de l'oxygène; mais cette marche fait supposer que la combinaison d'un métal avec l'oxygène se fait sans condensation; ce qui est complétement erroné, ainsi que le démontre M. P. Boulay (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLIII, page 267). Aussi n'est-il pas étonnant qu'en opérant de la sorte on soit arrivé à la densité de l'oxygène par un nombre compris entre 1,28 et 5,88. L'autre est celle que nous avons adoptée pour l'évaluation des volumes de vapeurs hypothétiques des corps non vaporisables. Si, à l'aide de la densité d'un corps solide, nous sommes parvenus à nous représenter le volume de vapeur qu'il serait susceptible de produire s'il était vaporisable, pourquoi, nous sommes-nous dit, la proposition inverse n'aurait-elle pas lieu, et ne trouverions-nous pas, par induction, connaissant le poids et le volume d'un gaz comme l'oxygène, la densité de ce corps à l'état solide?

En suivant la marche développée dans notre *Introduction*, nous n'avons à faire qu'une opération purement arithmétique (1) :

$$\frac{1^{gr},4337\text{, poids de 1 litre d'oxygène}}{0^{gr},8003\text{, poids de 1 litre de vapeur d'eau}} = \left\{\begin{array}{l}1,790\text{, densité}\\ \text{hypothét. de}\\ \text{l'oxyg. solide.}\end{array}\right.$$

(1) Pour que le lecteur puisse se convaincre qu'il n'y a rien d'arbitraire dans cette manière de procéder, nous reproduisons quelques exemples extraits de notre *Introduction à l'étude de la Chimie*, page 255.

Tous les corps susceptibles d'affecter la forme de gaz fournissant toujours sensiblement (100 grammes d'oxygène étant pris pour unité) 70 litres de gaz ou de vapeur à 0 degré de température et à $0^m,76$ de pression, ou un multiple de 70 litres par 2 ou par 4, c'est-à-dire 140 litres ou 280, nous avons été insensiblement amené à cette proposition, que l'équivalent de tous les corps, censés réduits par hypothèse à l'état de vapeur, produit 70 litres de vapeur ou ce nombre multiplié par l'un des termes des deux progressions régulières ci-après :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 4 | 8 | 16 | 32 |
| 3 | 6 | 12 | 24 | 48 |

On vérifie cette supposition en attribuant à 1 litre de vapeur hypothétique

Maintenant que nous avons déterminé la densité de l'oxygène, celle du cuivre et de ses oxydes, il nous reste à formuler les lois d'après lesquelles les corps se combinent en volumes, et pour cela il nous suffira de reproduire ce que nous avons publié depuis longtemps (*Introduction*, page 830).

En général, la combinaison de deux corps, lorsqu'ils s'unissent à volumes égaux, a lieu sans condensation; il n'y a d'exception que pour les corps dissemblables par leurs propriétés physiques, comme l'azote et le carbone, qui constituent le cyanogène formé de

$$C^2 N^2 = 2 \text{ volumes};$$

---

un poids tel que, divisé par celui d'un litre de vapeur d'eau, on arrive à la pesanteur spécifique du corps sur lequel on opère.

Pesanteur spécifique calculée.

Plomb .. $\left\{ \dfrac{1294,50}{70 \times 2} \right. = \left\{ \dfrac{9,2464 \text{ poids hypoth. de 1 lit. de vapeur}}{0,8003 \text{ poids de 1 litre de vapeur d'eau}} \right\} = 11,553$

L'expérience donne pour densité................ 11,47

Phosphore. $\left\{ \dfrac{196,14}{70 \times 2} = \dfrac{1,401 \text{ poids de 1 litre de vapeur}}{0,8003 \text{ poids de 1 litre vap. d'eau}} \right\} = 1,75$

L'expérience donne pour densité................ 1,77

*Idem*.................................... 1,71

Zinc...... $\left\{ \dfrac{403,23}{70} = \dfrac{5,7604 \text{ poids de 1 litre de vapeur}}{0,8003 \text{ poids de 1 litre vap. d'eau}} \right\} = 7,19$

L'expérience donne pour densité................ 7,1

Ac. arsénieux $\left\{ \dfrac{1240,08}{70 \times 6} = \dfrac{2,952 \text{ poids de 1 lit. de vap.}}{0,8003 \text{ poids de 1 litre vap. d'eau}} \right\} = 3,689$

L'expérience donne pour densité................ 3,6

*Idem*.................................... 3,7

Chlorure ammoniq. $\left\{ \dfrac{669,61 \text{ éq. de } H^4 N^2 Cl^2}{70 \times 8 = 560} \quad \dfrac{1,196 \text{ poids de 1 lit. vap.}}{0,8003 \text{ poids de 1 lit. d'eau}} \right\} = 1,49$

La densité du sel ammoniac, déterminée par l'expérience, est égale à..................

- 1,42 Musschenbrock,
- 1,45 Wattson,
- 1,54 Hassenfratz,
- 1,54 Mons.

Moyenne de ce[illegible]es.... 1,483

tandis que

$$Cl^2 + H^2 = 4 \text{ volumes};$$
$$I^2 + H^2 = 4 \text{ volumes};$$
$$Br^2 + H^2 = 4 \text{ volumes}.$$

Quand, au contraire, la combinaison s'effectue dans le rapport de 2 : 1 ou de 4 : 2, la condensation est de $\frac{1}{3}$ :

$$H^2S = 2 \text{ volumes};$$
$$H^2Se = 2 \text{ volumes};$$
$$H^2Te = 2 \text{ volumes};$$
$$H^2O = 2 \text{ volumes}.$$

Voilà, à notre point de vue, les deux modes fondamentaux dans lesquels rentrent toutes les combinaisons (*Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, tome XLIII).

Ces principes posés, revenons à notre sujet. S'il est vrai que l'oxyde cuivreux résulte de l'union de 1 atome de cuivre et de 1 atome d'oxygène, la combinaison doit s'effectuer sans condensation, et la somme des densités de l'oxygène et du cuivre, divisée par 2, doit nous conduire à la densité de l'oxyde cuivreux. Or nous trouvons que

| | |
|---|---|
| La densité du cuivre... = | 8,891 |
| et que celle de l'oxygène = | 1,791 |
| Somme des densités.. | 10,682 |

$$\frac{10,682}{2} = 5,341, \text{ densité de l'oxyde cuivreux.}$$

L'expérience donne 5,300, 5,342, 5,375.

Dans notre manière de voir, l'oxyde cuivrique ne peut provenir que de l'union soit de 2 atomes d'oxyde cuivreux et de 1 atome d'oxygène, soit, ce qui revient au même, de celle de 1 atome d'oxyde cuivreux et de $\frac{1}{2}$ atome d'oxygène.

Dans l'un et dans l'autre cas, l'application de la loi qui préside à la combinaison des corps, indique que le volume du composé (l'oxyde cuivrique) doit être égal aux $\frac{2}{3}$ de celui des composants, c'est-à-dire qu'il y a condensation de $\frac{1}{3}$.

2 fois la densité de l'oxyde cuivreux = 10,682
1 fois la densité de l'oxygène...... = 1,791

$$\frac{12,473}{2} = 6,236, \text{ densité de l'oxyde cuivrique.}$$

L'expérience donne 6,225, 6,130, 6,4.

On conviendra qu'à moins que tous ces résultats ne soient dus au hasard, il y a de fortes présomptions en faveur de l'opinion que nous avons énoncée; elles ne peuvent qu'augmenter lorsque, tirant des déductions logiques de ces faits, on établit, d'après les mêmes principes, la constitution d'un sel neutre à base d'oxyde cuivrique.

Que, par exemple, on prenne pour point de départ un acide anhydre, tel que l'acide carbonique, on trouve que 1 équivalent d'acide carbonique $\ddot{C}$ doit se combiner à 1 équivalent d'oxyde cuivrique $(Cu^2 O) + O$ pour former un sel neutre. Or c'est précisément ce que l'on obtient toutes les fois que l'on fait réagir, par voie de double décomposition, un carbonate alcalin sur un sel cuivrique : 1 équivalent d'acide sulfurique $\dddot{S}$ doit se combiner à 1 équivalent d'oxyde cuivrique $(Cu^2O) + O$ pour constituer un sel neutre; mais, d'après les principes actuellement admis, ce sulfate est, au contraire, considéré comme un sulfate bicuivrique.

On doit considérer le sulfate cuivrique ordinaire $\dddot{S}\dot{C}u$, soit comme du bisulfate cuivrique dont la composition serait

$$(Cu^2 O) + O + \dddot{S} + \dddot{S} + Aq;$$

Soit, comme un sel double...
Sulfate cupricohydrique.....

$$\left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\dddot{S}\ (Cu^2 O) + O \\ \dddot{S}\ (H^2) + O.\end{matrix}\right\} + Aq.$$

On peut, dans les deux cas, se rendre compte de la double décomposition anomale qui s'opère lorsqu'on fait réagir, à la température de l'ébullition, des dissolutions de sulfate cuivrique et de sulfate potassique. En effet, qu'on néglige, pour un instant, ces dénominations d'*acide*, de *base*

et de *sel,* qui se sont introduites dans la science, et qu'on ne voie plus, ainsi que nous l'avons fait dans le Mémoire cité, que des générateurs de sels des corps capables de s'unir entre eux, on trouve que $(\dddot{S}\overset{+}{\ }\dot{K})$ ne peut être en contact avec $(\overline{\dddot{S}}) + (\dddot{S}Cu^2\overset{+}{\ }O + O)$ sans réagir comme corps déplaçant en s'emparant de $\dddot{S}$ pour former du bisulfate potassique $(\dddot{S}\overset{+}{\ }\dot{K}) + \overline{\dddot{S}}$, à mesure que $\dddot{S}\,(Cu^2O) + O$ se précipite libre ou en combinaison ; mais ce n'est pas l'état plus ou moins complexe de ce sulfate basique que nous avons à examiner : ce qu'il nous importe d'établir ici, c'est le déplacement de ce sulfate basique caractérisé par la formation immédiate du bisulfate potassique. Cette formation, constatée par Vogel, par Brunner et par Graham, est un fait acquis à la science, quoique M. Gerhardt ait cru devoir n'en tenir aucun compte dans un travail inséré *Journal de Pharmacie,* juillet 1847, 3e série, tome XII, page 57. Après avoir fait réagir le sulfate potassique sur le sulfate cuivrique, et constaté la formation d'un produit vert tendre composé d'une infinité de lames hexagonales, ce chimiste ajoute, page 60 : « Je trouve dans ces cristaux

$$SO^5Cu^2K\tfrac{1}{2}H\tfrac{3}{2} = \begin{cases} \dddot{S}\,Cu^2O,\ H^2O \\ \dddot{S}\,Cu^2O(KH)O. \end{cases}$$

» Ce n'est qu'en traitant ce sel par l'eau, qu'on obtient du bisulfate de potasse et du sous-sulfate de cuivre. » Cette phrase est claire, et il n'y a rien dans le travail de M. Gerhardt qui soit de nature à en modifier le sens, et cependant les faits donnent à cette assertion un démenti formel. Il nous sera facile, en effet, de prouver, en nous appuyant des travaux de nos devanciers et de nos propres expériences :

1°. Que le bisulfate potassique se forme exclusivement au contact du sulfate potassique avec le sulfate cuivrique ;

2°. Que le sel vert insoluble que M. Gerhardt doit avoir analysé et décomposé par l'eau, ne fournit pas trace de

bisulfate potassique, quand il est préparé de manière à être représenté par la formule qu'il en a donnée lui-même, à cela près de la proportion d'eau.

Quand on fait réagir le sulfate potassique sur le sulfate cuivrique, il se forme :

1°. Du bisulfate potassique.

2°. Un précipité vert cristallin formé d'acide sulfurique, d'oxyde cuivrique, d'oxyde potassique et d'eau, que nous appelons *sel triple*, à cause de la manière dont il est décomposé par l'eau, en trois corps, savoir :

*a*, du sulfate cuivrique;
*b*, du sulfate tricuivrique;
*c*, du sulfate cuivricopotassique.

Voici la composition de ce sel triple, découvert par Vogel et analysé par Brunner, dans deux circonstances différentes :

| | Premier travail. | Deuxième travail. |
|---|---|---|
| Oxyde cuivrique....... | 39,16 | 39,40 |
| Oxyde potassique...... | 11,93 | 11,734 |
| Acide sulfurique....... | 39,70 | 39,87 |
| Eau................. | 9,21 | 8,951 |

nombres qui se traduisent par la formule

$$\dddot{S}^4, \dot{C}u^4 \dot{K} + 4H^2O,$$

qui ne diffère que par 1 atome d'eau de celle de M. Gerhardt.

3°. Enfin, qu'il se produit toujours une certaine quantité de sulfate cuivricopotassique, dont les circonstances dans lesquelles il a pris naissance influencent fortement les propriétés. MM. Vogel, Brunner et Graham, qui les premiers ont fait l'analyse de ce sel, s'accordent à lui assigner la formule ci-après :

$$\dddot{S}\dot{C}u + \dddot{S}\dot{K} + 6H^2O.$$

Pour le distinguer du précédent, nous lui donnerons le nom de *sel double*.

Entrons maintenant dans les détails de la réaction du sulfate potassique sur les sels cuivriques, afin de justifier les propositions que nous venons de formuler.

Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution saturée de sulfate potassique et chargée d'une certaine quantité de sulfate cuivrique, elle devient en quelques instants extrêmement acide, tout en donnant naissance à un précipité très-dense, qui s'attache au fond du vase et détermine des soubresauts qui rendent nécessaire l'emploi d'une capsule de porcelaine.

Dans une première expérience, on a fait dissoudre 210 grammes de sulfate potassique dans $1^{lit},5$ d'eau; 150 grammes de sulfate cuivrique dans $1^{lit},2$ du même liquide.

Ces dissolutions, préalablement filtrées, ont été mélangées, et la liqueur, portée à l'ébullition, fut maintenue à ce degré de chaleur pendant une heure, puis abandonnée au repos; alors, après avoir décanté la liqueur fortement acide et lavé le dépôt (sel triple) à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus sensibles au cyanure ferrosopotassique, on a exprimé ce dépôt à la presse entre des feuilles de papier buvard, et desséché à l'étuve à la température de 100 degrés. Le sel triple fourni par cette opération pesait $9^{gr},95$.

Une deuxième expérience, faite avec les mêmes proportions de sels, mais avec une quantité moitié moindre d'eau, a donné un poids du sel triple égal à $27^{gr},25$.

Enfin, dans une troisième expérience, après avoir fait dissoudre 210 grammes de sulfate potassique dans $1^{lit},2$ d'eau chaude, et avoir fait tomber par petites portions, dans cette solution en pleine ébullition, de manière à ne pas abaisser la température, 155 grammes de sulfate cuivrique cristallisé, on a obtenu, au bout de quinze minutes, un abondant précipité de sel triple, qui, recueilli, lavé à l'eau froide, exprimé et desséché au bain-marie, pesait $56^{gr},7$; l'inverse, c'est-à-dire l'introduction du sulfate po-

tassique dans la dissolution de sulfate cuivrique, ne donne plus la même quantité de précipité.

Il résulte donc des expériences ci-dessus, que les quantités de sel triple varient avec les proportions d'eau et selon qu'on introduit le sulfate cuivrique dans le sulfate potassique, ou ce dernier dans le premier; nous devons ajouter qu'en forçant la dose du sulfate potassique, on décompose une plus grande quantité de sulfate cuivrique, mais sans que, dans aucun cas, la décomposition de ce sulfate soit assez complète pour qu'il passe en totalité à l'état de bisulfate potassique et de sel triple.

*Examen des eaux mères.* — Si les proportions du sel triple, qui se forme ainsi, sont variables, il est naturel que les eaux mères, au sein desquelles il a pris naissance, n'offrent pas une composition identique; aussi s'en trouve-t-il qui sont fortement chargées de sel cuivrique, et d'autres où le bisulfate potassique prédomine. En soumettant ces eaux mères à une évaporation convenablement ménagée, on y détermine des cristaux de sel double $\ddot{S}\dot{C}u\,\ddot{S}\dot{K} + 6H^2O$, qui, par deux ou trois concentrations successives et bien conduites, s'en séparent complétement : c'est même un phénomène curieux que de voir des sels d'une si grande solubilité s'éliminer aussi nettement par une simple cristallisation. Les dernières eaux mères obtenues à la suite de ces cristallisations ne sont autre chose que du bisulfate potassique.

Avant d'aller plus loin, il nous paraît utile de nous arrêter à certaines particularités qu'offre le sulfate cuivrico-potassique (sel double), et qui doivent contribuer à faire comprendre les variations qui résultent, en ce qui concerne la quantité et la qualité des produits, de l'action du sulfate potassique sur le sulfate cuivrique. Ce sel, ainsi que l'a constaté Graham, se présente avec des caractères bien différents: tantôt il se dissout dans l'eau, s'y maintient à l'état d'ébullition sans de décomposition, et peut en

être séparé complétement par l'évaporation; tantôt, au contraire, dissous et chauffé à + 60 degrés, il se trouble pour donner naissance à une certaine quantité de sel triple insoluble, et à des doses proportionnelles de bisulfate potassique. Nous sommes parvenu à former, à volonté, ce sel double dans ses deux variétés, en le comparant aux aluns, non pour la composition, mais pour la formation. On sait dans les plus petits ateliers de teinture qu'une solution d'alun octaédrique, saturée de potasse ou mise momentanément en contact avec de l'alumine ou du sulfate tri-aluminique, ne peut plus être portée à la température de + 60 degrés sans se troubler, en régénérant à la fois de l'alun octaédrique, soluble à toute température, et du sulfate tri-aluminique qui se précipite. On sait encore, généralement, que, quand au lieu de porter cette dissolution à une température aussi élevée, on se borne à lui faire subir une évaporation spontanée, à une douce chaleur, on obtient de l'alun cubique (alun de Rome), qu'on fait passer très-facilement à l'état d'alun octaédrique, en le dissolvant dans une eau aiguisée d'un peu d'acide sulfurique. On peut alors l'évaporer et le redissoudre à volonté, sans qu'il éprouve d'altération. Enfin, si l'on fait dissoudre une certaine quantité d'alun cubique pur dans de l'eau distillée, qu'on fasse bouillir cette dissolution et qu'on la filtre ensuite, on recueille sur l'entonnoir un précipité de sulfate aluminique basique insoluble dans l'eau, et les eaux de lavage réunies aux eaux mères étant évaporées, ne donnent absolument que de l'alun octaédrique; d'où il est à conclure que ces deux aluns ne sont point identiques, que l'alun cubique qui se trouble est plus riche en alumine. En faisant l'application de ces données à la formation du sulfate cuivricopotassique, on réalise sans difficulté ou le sel double qui se trouble par l'ébullition, ou celui qui reste intact à cette même température.

Si, par exemple, on mélange 2 équivalents de sulfate

cuivrique, 2 équivalents de sulfate potassique et 1 équivalent d'acide sulfurique, en évaporant on en retire toujours, à toutes les périodes de la concentration, du sulfate cuivricopotassique, qui peut être dissous dans l'eau et cristallisé à plusieurs reprises sans s'altérer. Lorsqu'on met une solution de ce sel, qui a été saturé à l'ébullition, en contact à la température de 50 à 55 degrés, soit avec du sulfate potassique, soit avec du sulfate tricuivrique, il se dépose, par le refroidissement, un sel de forme cristalline, semblable à celle du sulfate cuivricopotassique qui lui a donné naissance, du moins ne nous a-t-il pas été possible de saisir de différence, mais qui ne jouit plus de la propriété de se dissoudre dans l'eau bouillante.

L'influence du sulfate potassique et du sulfate cuivrique basique sur le sel double est facile à comprendre : le premier tend à passer à l'état de bisulfate, en enlevant au sulfate cuivrique une certaine quantité d'acide sulfurique, et provoque ainsi la formation du sulfate basique, qui, en naissant, doit agir plus activement que le sulfate basique qu'on mettrait directement en contact avec le sel double.

Ces faits sont assez nets pour faire comprendre la part que prend le sel double à la formation du sel triple dans l'action directe des sulfates potassique et cuivrique, et le caractère de stabilité ou d'instabilité qu'il présente selon les circonstances. Après avoir constaté la cause qui paraît surtout influencer la solubilité, dans l'eau chaude, du sel double qui nous occupe, il devenait intéressant, pour nous, de rechercher par l'analyse les différences qu'offrent ses modifications au point de vue de la composition.

Voici le résultat des travaux entrepris, à ce sujet, par M. Vogel et par M. Graham :

| | Vogel. | Graham. |
|---|---|---|
| KO.... | 21,34 | 21,42 |
| CuO... | 18,08 | 18,00 |
| $2\dddot{S}$.. | [illegible]6 | 36,08 |
| $6H^2$[illegible] | [illegible] | 24,50 |

L'examen attentif d'un assez grand nombre d'échantillons nous a conduit à des chiffres qui, ou se confondaient le plus souvent avec ceux que nous venons de rapporter, ou s'en éloignaient de si peu, qu'ils ne pouvaient autoriser un changement de formule. Nous n'avons trouvé de différence sensible qu'en analysant deux échantillons indécomposables par l'eau bouillante. Tous deux ayant été chauffés de manière à expulser l'eau qu'ils contenaient,

| | |
|---|---|
| L'un nous a donné........ | 26,55 pour 100 d'eau; |
| L'autre nous a donné...... | 26,53 pour 100 d'eau. |

L'eau recueillie de part et d'autre était acide et contenait de l'acide sulfurique. En dosant les autres éléments de ces deux échantillons, après les avoir privés d'eau par la calcination, nous avons trouvé :

| | Échantillon *a*. | Échantillon *b*. |
|---|---|---|
| Oxyde cuivrique...... | 16,85 | 16,745 |
| Acide sulfurique....... | 35,78 | 35,700 |
| Oxyde potassique...... | 19,65 | 19,536 |

La perte de 1gr,7, 1,38 pour 100 représente l'acide qui a disparu par la fusion du sel, mais cette faible différence, il faut en convenir, n'explique pas suffisamment la résistance du sel à l'action de l'eau, résistance qui doit tenir en outre à un arrangement moléculaire particulier; car, en faisant réagir, l'un sur l'autre, des équivalents égaux de sulfate potassique et de sulfate cuivrique, il y a toujours décomposition : on est, par conséquent, en droit de se demander pourquoi $\dddot{S}\,\dot{K} + \dddot{S}\,\dot{Cu}$ une fois groupés pour constituer le sel double, l'action du sulfate potassique ne s'exerce plus.

Ces expériences établissent d'une manière irréfragable, ce nous semble, que le bisulfate potassique se forme par le seul contact des sels cuivriques avec les sels potassiques; mais pour compléter notre démonstration, il nous reste à établir, en nous appuyant de l'expérience, quels sont les

produits de la décomposition du sel triple par l'eau. M. Gerhardt, d'après la formule qu'il en donne, admet une réaction très-simple, dont l'énoncé, rapporté plus haut, se traduit par l'équation :

$$\left.\begin{matrix}\dddot{S}\,Cu^2O,\ H^2O \\ \dddot{S}\,Cu^2O\,(HK)\,O\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\dddot{S}\,(HK)\,O \\ \dddot{S}\,Cu^2O,\ Cu^2O\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\text{bisulfate potassique.} \\ \text{sulfate bicuivrique.}\end{matrix}$$

En interrogeant les faits, on est étonné de ne retrouver ni l'un ni l'autre des composés mentionnés dans cette équation. M. Gerhardt aurait-il opéré sur un composé particulier? nous ne pouvons nous expliquer autrement l'extrême différence qui sépare les résultats que nous avons obtenus de ceux qu'il a formulés. Quoi qu'il en soit, après avoir porté à l'ébullition et avoir maintenu pendant plusieurs heures dans 1 litre d'eau 15 grammes de sel triple, préalablement lavé dans une eau à 0 degré, puis desséché, nous avons obtenu, sur un filtre dont nous connaissions le poids, un précipité que nous avons parfaitement purifié par des lavages à l'eau bouillante, desséché ensuite et pesé. Évaporant alors avec soin les eaux de lavage réunies aux eaux mères, et par des concentrations et des cristallisations successives, nous en avons retiré du sulfate cuivricopotassique et du sulfate cuivrique. De 15 grammes de sel triple, produit d'une autre préparation et soumis au même traitement, nous n'avons également retiré que du sulfate basique, du sulfate cuivricopotassique et du sulfate cuivrique.

Voici en nombres l'expression de ces résultats :

| | Première expérience. | Deuxième expérience. |
|---|---|---|
| Sulfate basique........ | 2,95 | 2,95 |
| Sulfate cuivricopotassique. | 7,7 | 5,90 |
| Sulfate cuivrique........ | 4,25 | 7,20 (*) |
| Sulfate cuivrique........ | 3,4 | 2,7 |

L'augmentation de 3gr,30 d'une part et de 3,75 d'une

(*) Ce sulfate était de sulfate double.

autre, provient de la fixation d'une certaine quantité d'eau.

La concordance que l'on observe entre les proportions du sel basique et de l'eau assimilée, prouve indubitablement que le sel triple est un composé défini qui se dissocie régulièrement en présence de l'eau; mais pour saisir les détails de cette dissociation, il fallait être fixé sur la composition du sel basique qui se forme dans cette circonstance. Était-ce du sulfate bicuivrique, du sulfate tricuivrique, du sulfate quatricuivrique, ou enfin un mélange de sulfate quatri- et tricuivrique, comme l'a énoncé M. Brunner (Berzelius, tome IV, page 163) dans son dernier travail?

Dans une première expérience, nous avons traité par le chloride hydrique, pour les dissoudre, 2 grammes de ce sous-sel préalablement desséché à 150 degrés; précipitant alors le cuivre par le sulfide hydrique, nous avons recueilli le sulfure, qui, oxydé, nous a fourni un poids d'oxyde cuivrique égal à 1gr,365 ou 68,25 pour 100; 1 gramme de ce même sous-sel a donné 0,679.

M. Brunner donne comme résultat de ses analyses du même sel, le nombre 67,96 pour l'oxyde cuivrique; mais comme il n'a trouvé en moyenne que 18,65 pour 100 d'acide sulfurique, il en a conclu qu'il avait analysé un mélange de deux sels insolubles représentés par la formule

$$\dot{Cu}^{15}, \dddot{S}^{4} + 12\,Aq.$$

Cette formule n'étant pas admissible, dans le but d'établir aussi rigoureusement que possible le rapport réel qui existe entre l'acide sulfurique et l'oxyde cuivrique dans ce sel basique, nous avons dû nous livrer à de délicates recherches. Pour cela il fallait trouver une méthode à l'aide de laquelle il fût possible d'estimer sur le même échantillon, directement et sans avoir recours à plusieurs pesées, les quantités d'oxyde cuivrique et d'acide sulfurique; on devait mettre ainsi de côté le procédé vicieux, dans le cas

particulier, qui consiste à séparer l'oxyde cuivrique par le sulfide hydrique, et l'acide sulfurique par un sel de baryte.

Après avoir pesé le sel convenablement desséché, nous y avons ajouté cinq ou six fois son poids de nitre pur, et soumis à l'action de la chaleur; ce mélange opéré dans une de ces petites capsules de porcelaine de Sèvres qui servent aux calcinations, le nitre étant bientôt entré en fusion, une double décomposition s'opéra; il se forma du sulfate potassique et du nitrate cuivrique, avec un dégagement d'abondantes vapeurs nitreuses, durant la mise en liberté de l'oxyde cuivrique, dégagement qui cessa dès que le nitrate fut complétement décomposé : alors la masse de nitre en fusion, après un certain repos, devint transparente comme de l'eau; nous mîmes fin à l'opération en laissant refroidir, et la capsule étant bien propre extérieurement, nous la plaçâmes dans un verre d'eau pour y dissoudre et le sulfate potassique formé et l'excès du nitre employé; nous recueillîmes alors sur un filtre l'oxyde cuivrique, dont la filtration et les lavages ne demandent pas plus de vingt minutes, en raison de la cohésion qu'il acquiert dans ces circonstances. Cette dernière opération achevée, il est bon de faire la combustion du filtre dans le moufle d'un fourneau d'essai, car nous nous sommes assuré que les calcinations à la lampe ou par le charbon peuvent donner lieu à des erreurs provenant de la facilité avec laquelle la flamme de l'alcool ou l'oxyde carbonique de la vapeur du charbon réduit l'oxyde cuivrique. Quant à l'acide sulfurique, nous le précipitâmes sous forme de sulfate barytique, en ajoutant à la liqueur séparée de l'oxyde cuivrique, et renfermant l'excès de nitre, des proportions convenables de nitrate barytique légèrement acidulé.

$0^{gr},2$ de sel basique, desséchés à 150 degrés et analysés par la méthode qui vient d'être exposée, nous ont donné $0^{gr},136$ d'oxyde cuivrique et $0^{gr},1330$ [illegible]e barytique.

En partant de [illegible] en dosant l'eau par diffé-

rence, on arrive à la formule

$$\dddot{S}\,\dot{Cu}^3 + 2\,H^2O.$$

| | Calcul. | Expérience. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| $\dot{Cu}^3$...... | 67,192 | 68,000 | 67,9 | 68,25 |
| $\dddot{S}$....... | 22,644 | 22,858 | » | » |
| $2\,H^2O$..... | 10,164 | 9,142 | » | » |

La composition du sel triple et celle des produits dans lesquels il se transforme étant établies, voyons comment il est possible de représenter par des nombres cette décomposition du premier lorsqu'on le traite par l'eau chaude.

En prenant 2 équivalents de sel triple ($\dot{Cu}^4\,\dddot{S}^4\,\dot{K}\,H^8O^4$), on trouve qu'il se transforme en

| | |
|---|---|
| 1 équiv. de sulfate tricuivrique....... | $\dddot{S}\,\dot{Cu}^3\,2\,H^2O$; |
| 2 équiv. de sulfate cuivricopotassique.. | $2\,(\dddot{S}\,\dot{Cu}\,\dddot{S}\,\dot{K},\,6\,H^2O)$; |
| 3 équiv. de sulfate cuivrique......... | $3\,(\dddot{S}\,\dot{Cu}\,5\,H^2O)$. |

D'après cette formule, 100 parties de sel triple fourniraient, savoir :

| | Calcul. | Expérience. |
|---|---|---|
| $1\,\dddot{S}\,\dot{Cu}^3,\,2\,H^2O$........ | 20,8 | 19,34 |
| $2\,(\dddot{S}\,\dot{Cu}\,\dddot{S}\,\dot{K},\,6\,H^2O)$... | 54,52 | 51,33 (*) |
| $3\,(\dddot{S}\,\dot{Cu},\,5\,H^2O)$....... | 46,70 | 51,00 |

M. Brunner a déterminé de son côté la quantité de sulfate basique que forme le sel triple.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Dans une 1re expér. de | 18gr,000 de ce sel triple, il a retiré | 3gr,684 | $\dddot{S}\,\dot{Cu}^3\,Aq$ |
| Dans une 2e expér. de | 5,935 de ce sel triple, il a retiré | 1,204 | |
| Total...... | 23,935 de sel triple. Total.. | 4,888 | |

Or, 23gr,935 de sel triple : 4,888 de sulfate tribasique :: 100 : 20,4, nombre très-rapproché de celui que donne la formule ci-dessus.

Il est donc démontré que le sel triple ne donne point

(*) Ces différences tiennent à ce qu'il est impossible de séparer rigoureusement les deux sels par la cristallisation.

lieu à la formation du bisulfate potassique. Si du reste les faits avancés par M. Gerhardt avaient pu se vérifier sous ce rapport, nous aurions obtenu, ainsi qu'on peut s'en assurer par le calcul en partant de sa formule, 60 pour 100 de sulfate basique anhydre, tandis que les expériences de M. Brunner et les nôtres démontrent qu'il ne s'en forme qu'une quantité comprise entre 19,34 et 20,04 pour 100.

Maintenant comment peut-on s'expliquer l'action si curieuse du sulfate potassique sur le sulfate cuivrique?

Un équivalent $\dddot{S}\,\dot{K}$ agissant sur $\dddot{S}\,(\dddot{S}\,Cu^2O) + O$ s'empare de $\dddot{S}$ et forme 1 équivalent de bisulfate potassique $\dddot{S}, \dddot{S}\,\dot{K}$, qui reste en dissolution, à la faveur duquel des portions des deux sulfates, ainsi que nous l'avons déjà dit, se groupent de manière à former le sel double.

Quant à $\dddot{S}\,(Cu^2O) + O$, il s'unit immédiatement aux éléments de $2\,\dddot{S}\,\dot{Cu}$ et $\dddot{S}\,\dot{K}$ pour former le composé représenté par $\dddot{S}^4\,\dot{Cu}^4\,\dot{K} + Aq$, sel triple.

Le composé $\dddot{S}\,Cu^2O + O$ existe, mais il est très-instable; traité par l'eau, il se transforme en

$$\dddot{S}\left(Cu\,\frac{O}{2}\right),\ \ \frac{O}{2}\ \text{ et en }\ \left(Cu\,\frac{O}{2}\right)^{\cdot},\ \ \frac{O}{2} + Aq,$$

qui se combinant à un autre équivalent de sulfate bicuivrique non décomposé, donne

$$\dddot{S}\,(Cu^2O),\ O + \left(Cu\,\frac{O}{2}\right)\frac{O}{2} + 2\,H^2O = \dddot{S}\,\dot{Cu}^3 + 2\,H^2O.$$

La réaction du sulfate potassique ou du sulfate sodique sur le sulfate cuivrique sera certainement un jour appliquée en grand. Quand on a été témoin de la facilité avec laquelle l'oxyde cuivrique du sulfate de même base passe à un état voisin de l'isolement le plus complet, à mesure que l'acide sulfurique forme du bisulfate potassique, et de celle avec laquelle on extrait cet acide par l'opération même qui doit régénérer le sulfate potassique pour le faire servir à la décomposition d'une nouvelle quantité de sulfate cui-

vrique, on demeure convaincu, comme nous le sommes en ce moment, que tôt ou tard la réaction de l'un ou de l'autre des deux sulfates sur le sulfaté cuivrique servira au traitement des minerais de cuivre sulfurés. Cette réaction pourrait aussi être avantageusement utilisée pour isoler le cuivre dans le traitement de certains minerais de cobalt, et rien ne s'opposerait à ce qu'on réunît la fabrication de l'acide sulfurique fumant, au traitement de ces diverses espèces de minerais.

Le chromate potassique, en contact avec les sels cuivriques, donne également lieu, à chaud, à une double décomposition anomale, puisqu'on recueille un chromate basique dont la composition ne correspond point à celle du chromate neutre employé. MM. Malagutti et Sarzeau, d'une part, Bœttger, d'une autre, s'en sont occupés les premiers; M. Gerhardt, dans le travail déjà cité, a repris cette question pour la traiter à son point de vue, comme il l'a fait pour le sulfate de même base. Il admet ici, encore, que la production d'un sel basique est subordonnée à la formation préalable, puis à la décomposition par l'eau d'un composé qui serait le correspondant du sel triple, dont il a été fait mention ci-dessus, c'est-à-dire $\dddot{Cr}^4 \dot{Cu}^4 \dot{K} + Aq$. Nous trouvons en effet, à la suite du paragraphe déjà cité, page 60 :
« Or le précipité brun formé immédiatement par le chro-
» mate neutre, dans les sels de cuivre neutres, est aussi
» un sous-chromate, renfermant à la fois du potassium et
» du cuivre, et l'eau bouillante en extrait du bichromate
» de potasse, en laissant du sous-chromate insoluble. »

En répétant les expériences de Bœttger, nous sommes arrivé à cette conviction, qu'ici encore M. Gerhardt a dû opérer dans des circonstances toutes particulières. En effet, à l'instant où l'on fait agir le chromate potassique sur le sulfate cuivrique, il y a formation immédiate de bichromate potassique, ce que fait reconnaître la couleur rouge-orange que prend la dissolution, et il se précipite un chromate basique insoluble, qui reste en suspension au milieu des eaux

mères. Dans celles-ci on retrouve du sulfate potassique, du chromate et du bichromate de même base, tant que le sel cuivrique employé à la double décomposition ne prédomine point; mais lorsqu'il y est en excès, elles renferment, outre le bichromate et le bisulfate potassique, du sulfate cuivrico-potassique produit de l'action du sulfate cuivrique sur le bisulfate potassique; enfin on y constate quelquefois, accidentellement, un sel double correspondant au dernier sel formé de $\dddot{S}\dot{C}u + \dddot{C}r\dot{K}$. Ce sel se précipite en prismes, qui, pour les yeux les plus exercés, se confondent par la couleur avec des cristaux de sulfate niccolique. Comme il nous a été impossible de dépouiller complétement ce sel des eaux mères, au sein desquelles il s'est formé, sans l'altérer, nous n'avons pu en faire l'analyse exacte.

Le précipité insoluble de chromate basique, recueilli sur un filtre, ne se lave qu'avec la plus grande peine, sans doute parce qu'en raison de sa texture, il retient avec énergie les corps dont il est imprégné. Après en avoir soumis une certaine quantité à plusieurs lavages, nous avons exprimé le liquide au moyen de la presse, et desséché le résidu. Nous avons traité par l'eau bouillante jusqu'à extinction, $16^{gr},2$ de ce résidu :

| | |
|---|---|
| La partie insoluble pesait. . . . . . . . . . . . . . . . . . | $9^{gr},50$ |
| La partie soluble (mélange de $\dddot{C}r\dot{K}$ et $\dddot{C}r^2\dot{K}$) . . | 5,80 |

79 grammes de précipité préparé comme le précédent, mais incomplétement desséché, ont donné, après avoir été traités de la même manière, par l'eau bouillante jusqu'à épuisement complet :

| | |
|---|---|
| En partie insoluble. . . . . . . . . . . . | $27^{gr},25$ |
| En partie soluble desséchée. . . . . . | 21,5 |

D'après ces résultats, pour 100 parties de chromate basique, il se produit :

| | | | |
|---|---|---|---|
| D'après la 1re expér. . | 57,89 de $\dddot{C}r\dot{K}$, $\dddot{C}r^2\dot{K}$ | ou partie soluble. | |
| D'après la 2e expér. . | 78,09 | *idem* | *idem* |

Il n'y a donc pas similitude entre la manière dont agissent le chromate potassique et le sulfate de même base sur les sels cuivriques, et l'on ne peut admettre la formation, même momentanée, du composé défini $\dddot{Cr}^4 \dot{Cu}^4 \dot{K} + Aq$, attendu que 100 parties de chromate basique seraient associées, dans un cas, à 57,89 de matière soluble, et dans un autre, à 78,09.

*Analyse du chromate cuivrique basique.*

MM. Malagutti et Sarzeau, qui ont analysé ce chromate, lui attribuent la formule

$$\dddot{Cr}\,\dot{Cu}^4 + 5\,H^2O\,;$$

M. Gerhardt, qui assigne à ce corps la même composition, admet, en outre, que 2 équivalents d'eau sont éliminés à 200. Voici les résultats que nous avons obtenus :

*a.* 2 grammes de ce sel, préalablement desséchés à 170 degrés et calcinés au rouge, ont laissé un résidu de $1^{gr},664$.

*b.* 2 grammes d'un autre sel, également calcinés au rouge, ont donné $1^{gr},65$.

Ce résidu, traité à chaud par le chloride hydrique, n'a été attaqué que partiellement par ce dernier. Après avoir répété à plusieurs reprises le traitement par $H^2Cl^2$, nous avons lavé à extinction par l'eau distillée, puis desséché le résidu des deux opérations.

Le résidu *noir-bleuâtre* pesait, dans l'opération *a*, $0^{gr},610$ ; dans l'opération *b*, $0^{gr},608$.

Concentrant alors les liqueurs pour en expulser l'excès d'acide, nous y dirigeâmes un courant de sulfide hydrique, afin d'en précipiter le cuivre à l'état de sulfure, puis ce dernier lavé et transformé en oxyde, nous retirâmes, savoir :

Du sel *a*, un poids d'oxyde cuivrique égal à $1^{gr},073$ ;
Du sel *b*, un poids d'oxyde cuivrique égal à $1^{gr},068$.

Traité à chaud par le nitre en fusion, le résidu noir-bleuâtre des deux opérations *a* et *b*, insoluble dans le chloride hydrique, s'est promptement converti en chromate potassique et en oxyde cuivrique. En soumettant la masse refroidie au traitement exposé page 278, nous avons obtenu :

Du résidu *a*, une quantité d'oxyde cuivrique égale à $0^{gr},204$;
Du résidu *b*, une quantité d'oxyde cuivrique égale à $0^{gr},203$.

Quant aux eaux de lavage qui contenaient le chromate et l'excès de nitrate potassique, en y versant une solution acide d'acétate plombique, on précipita l'acide chromique à l'état de chromate plombique; alors nous avons traité ce dernier, après l'avoir préalablement lavé, d'abord par le chloride hydrique, puis par l'alcool, pour réduire l'acide chromique à l'état d'oxyde. L'excès d'acide ayant été expulsé, nous avons dirigé dans la liqueur un courant de sulfide hydrique à l'effet d'enlever le plomb, filtré, lavé le filtre, réuni les eaux de lavage aux eaux mères, évaporé avec soin, et enfin précipité l'oxyde chromique par l'ammoniaque. Ce précipité calciné pesait, savoir :

Celui qui provenait du résidu *a'*... $0^{gr},4075$;
Celui qui provenait du résidu *b'*... $0^{gr},4059$.

Il y a donc, durant la calcination du chromate basique, réduction de l'acide chromique à l'état d'oxyde, et combinaison immédiate et directe de cet oxyde avec l'oxyde cuivrique sans le concours de l'eau ou de l'hydrogène (soit dit en passant) pour former un composé salin $\ddot{Cr} + \dot{Cu}$ (chromite cuivrique). Il est difficile d'admettre que l'acide chromique, composé éminemment destructible par $Cl^2 H^2$, puisse abriter, comme nous l'avons démontré, l'oxyde cuivrique dans le résidu insoluble. Du reste, pour faire disparaître toute espèce de d[illegible] et égard, voici l'expérience que nous avons faite [illegible] placé dans un fourneau à ré-

verbère un tube en porcelaine, dans lequel, à l'aide d'une nacelle en platine, nous avions introduit un poids déterminé de chromate basique. Par l'une de ses ouvertures, ce tube communiquait avec un système d'appareil d'où se dégageait de l'acide carbonique pur et parfaitement sec; par l'autre, le gaz, après avoir circulé à travers le tube qu'on avait pesé, et qui renfermait du chlorure calcique, se rendait sous une éprouvette remplie d'une solution concentrée de potasse caustique. Après nous être assuré que l'appareil était rempli d'acide carbonique pur, dans toutes ses parties, nous avons chauffé le tube au rouge, en ayant soin de faire marcher lentement l'appareil à gaz, afin de forcer les produits de la décomposition à se rendre dans les vases préparés pour les y recevoir.

L'eau apparut en premier lieu, puis l'oxygène. La calcination étant achevée, nous continuâmes à faire marcher le gaz $\ddot{C}$, bulle à bulle, afin de faire passer tout l'oxygène sous la cloche, et quand les bulles de $\ddot{C}$ eurent été complétement absorbées par $\dot{K}$, nous mîmes fin à l'opération.

$1^{gr},122$ du sel ainsi décomposé nous fournit:

1°. Un mélange de chromite cuivrique et d'oxyde cuivrique, $= 0,925$;

2°. Un volume d'oxygène qui, ramené à 0°, *t* et $0^{m},76$ de pression, $= 0^{l},0497$;

3°. Eau, $0^{gr},108$.

Ces résultats ne laissent aucun doute sur la formation du chromite cuivrique, qui doit être représenté par $\ddot{\text{Cr}}\text{Cu}$, puisque les quantités d'oxyde cuivrique et d'oxyde chromique s'y trouvent sensiblement dans le rapport de cette formule. Or n'est-il pas remarquable de voir un composé défini, comme l'est le chromite cuivrique, se former en présence d'un excès de l'un de ses principes constituants? L'oxyde cuivrique qui l'accompagne n'est que mélangé; autrement comment s'expliquer qu'une portion puisse être

enlevée par le chloride hydrique, tandis qu'une autre reste inattaquable? Ce fait autorise à supposer que beaucoup de sels *dits* basiques ne sont réellement que des mélanges.

Maintenant, si nous recherchons la formule qui exprime la composition du *chromate cuivrique*, nous trouvons que c'est celle-là même qui représente le sulfate correspondant, c'est-à-dire $\ddot{C}r\dot{C}u^3 2H^2O$. En effet, d'après cette formule, de 100 parties de sous-chromate on retirerait, savoir :

| | Théorie. | L'expér. donne | |
|---|---|---|---|
| Oxyde et chromite cuivrique. | 83,981 | 83,20 | 82,25 |
| Oxyde cuivrique........... | 63,58 | 63,8 | 63,5 |
| Oxyde chromique......... | 20,40 | 20,37 | 20,25 |
| Eau..................... | 9,56 | 9,6 | » |
| Oxyg. éliminé par la chaleur. | 6,46 | 7,9 | » |

résultats bien différents de ceux auxquels conduit la formule de M. Gerhardt. Se formerait-il un autre composé durant la réaction du chromate potassique sur les sels cuivriques? Dans le cours de nos recherches nous avons remarqué qu'il existe un chromate d'une teinte voisine de celle du kermès, beaucoup plus foncée que celui sur lequel nous avons opéré, mais nous n'avons pas pu établir de différence pour la composition.

En calcinant au rouge dans le moufle d'un fourneau de coupelle $0^{gr}$,400 d'un sel de cette espèce préalablement desséché à 130 degrés, on obtient un résidu de $0^{gr}$,334, mélange d'oxyde cuivrique et de chromite de la même base, ou, sur 100 parties, 83,50, nombre qui se rapproche sensiblement de ceux que nous avons donnés plus haut.

Malgré toutes les précautions que l'on prend dans l'analyse des sels de cette espèce pour la dessiccation, et malgré la promptitude qu'on apporte dans les pesées, il est impossible d'estimer exactement à la balance le poids d'un des composés qui nous occupe, vu la facilité avec laquelle ils se chargent d'eau à l'air : aussi voit-on qu'en même temps

qu'il y a une légère augmentation d'eau, la quantité de résidu fourni par la calcination est, dans toutes les analyses, toujours un peu plus faible que ne l'indique la théorie.

Cette remarque, applicable à l'oxyde chromique, devrait l'être également à l'oxyde cuivrique, et cependant c'est le contraire qui a lieu.

Serait-on fondé à en conclure que le chromate, sur lequel nous avons opéré, était souillé, soit d'un excès d'oxyde, soit d'un chromate plus basique? Nous croyons pouvoir attribuer la cause de cette anomalie à ce que, dans nos calculs, nous avons fait usage du poids atomique de M. Berzelius, généralement adopté, tandis que celui de Proust nous paraît être le véritable; car, en analysant le sulfate cuivrique pur, à l'aide du nitre pur, nous avons constamment obtenu, pour rapport des composants, des nombres qui se confondaient jusqu'à la quatrième décimale; enfin, dans l'analyse que nous donnons du sulfate basique, l'acide sulfurique est à l'oxyde cuivrique comme 1 est à 3. Or les choses ne peuvent se passer ainsi, en supposant la composition du sulfate barytique et de l'acide sulfurique bien établie, qu'en admettant, avec Proust, que l'oxyde cuivrique est formé de 400 de cuivre et de 100 d'oxygène égal à 500; l'acide sulfurique étant de 200 de soufre et 300 d'oxygène égal à 500: c'est donc un point sur lequel les chimistes auront à se prononcer.

Nous n'avons pas besoin d'insister beaucoup sur la formation du chromate tricuivrique; elle s'explique de la même manière que celle du sulfate correspondant. En effet, il est facile de concevoir que $\begin{matrix} 2\,\dddot{S}\,\dot{Cu} \\ 2\,\dddot{Cr}\,\dot{K} \end{matrix}$ se transforme en $\begin{matrix} 2\,\dddot{S}\,\dot{K} \\ 2\,\dddot{Cr}\,\dot{Cu} \end{matrix}$.

Or, $\ddot{Cr}$, $\ddot{Cr}$, $\dot{Cu}$, $\dot{Cu}$ étant en contact avec $\ddot{Cr}\,K$ ou $\ddot{S}\,K$

(cela revient au même), 1 équivalent $\dddot{Cr}$ engendre immédiatement 1 équivalent $\dddot{Cr}$, $\dddot{Cr}\dot{K}$ et $\dddot{Cr}Cu^2$; mais $\frac{\dddot{Cr}\,\dot{Cu}\,\dot{Cu}}{\dddot{Cr}\,\dot{Cu}\,\dot{Cu}}$ étant décomposés par l'eau, donnent $\frac{\dddot{Cr}\,Cu^3}{\dddot{Cr}\,\dot{Cu}}$ qui subit une nouvelle décomposition par le chromate ou le sulfate qui est en sa présence.

Si l'on peut expliquer les décompositions anomales des sels de cuivre en les interprétant au point de vue des combinaisons binaires successives, on doit pouvoir également se rendre compte des autres particularités que nous avons signalées. En représentant l'oxyde cuivrique par $Cu^2O + O$, on conçoit qu'à l'état salin il puisse, dans des circonstances données, n'être réduit que partiellement sous l'influence de SK ou de $H^2S$, comme l'a observé M. Pelouze, par exemple, la réaction se faisant d'équivalent à équivalent:

$$Cu^2O + O + SK = (Cu^2O), S + KO,$$
$$Cu^2O + O + SH^2 = (Cu^2O), S + H^2O.$$

En faisant bouillir une dissolution de sulfate cuivrique avec du sucre, on obtient un dépôt du cuivre métallique. On pourrait être tenté d'en conclure que l'oxyde cuivrique $= CuO$, mais ce fait tient simplement à la nature de l'acide; car, si l'on remplace le sulfate par l'acétate, c'est de l'oxyde cuivreux qui se dépose. C'est encore ce composé qui se forme dans l'expérience de la réduction à froid des sels cuivriques par le sucre de raisin sous l'influence des alcalis. Paraîtra-t-il étonnant que l'oxyde cuivrique ne soit point complétement réduit par l'ammoniaque? nous ne pouvons le penser, car on conçoit que $Cu^2O$, une fois formé par la réduction de $(Cu^2O) + O$, puisse être engagé dans une combinaison d'un autre ordre où il cesse d'être impressionné par l'ammoniaque. Il n'existe pas de composé plus facilement destructible, par certaines matières organiques [illegible] suroxyde plombique, et ce-

pendant, combiné à l'oxyde plombique, de manière à constituer le minium $\dot{Pb} + 2\dot{Pb}$, il n'est plus impressionné par elles.

Par la même raison, on comprendra sans peine que, si les vues qui nous dirigent sont justes, une molécule organique $m$ qui perd $H^2$ par l'oxyde plombique, pour former un composé moléculairement identique, mais matériellement différent, puisqu'il est représenté par

$$m^2 = m - H^2 + Pb,$$

ne saurait être réalisée avec l'oxyde cuivrique; car, dans ce cas, $m^2$ égalerait $m - H^2 + (Cu^2O)$: or, $Cu^2O$ pouvant encore céder de l'oxygène, le plus souvent la combustion est anomale, et, par suite, la molécule se dédouble et cesse d'exister; c'est à cette cause qu'il faut attribuer le rôle éminemment oxydant des sels cuivriques dans la préparation des couleurs destinées à l'impression des tissus. Par exemple, d'une combinaison d'acide gallique et d'oxyde plombique, on peut toujours retirer l'acide, lors même que, par un excès d'oxyde plombique, on fait disparaître les deux tiers de l'hydrogène qu'il renfermait (*voyez* notre *Introduction,* page 870); mais rien de semblable ne s'observe avec l'oxyde cuivrique, la molécule d'acide gallique est toujours en grande partie détruite et transformée en un dérivé.

Il résulte des considérations relatées dans ce Mémoire, qu'on doit toujours tenir compte du mode de génération des composés cuivriques, puisqu'un grand nombre de faits importants ne peuvent être autrement ni prévus ni expliqués, et qu'il faut représenter l'oxyde cuivrique, dans toutes les réactions simples ou composées dans lesquelles il intervient, non plus comme on l'a fait jusqu'ici par $Cu\,O$, mais par $Cu^2O + O$. C'est revenir, comme on le voit, à l'équivalent déterminé depuis longtemps avec le seul secours de la balance.

Quoique les faits que nous avons avancés soient presque suffisants pour nous autoriser à introduire dès ce moment ce nouvel équivalent dans la science, et pour justifier l'application que nous pourrions faire de la formule qui le représente, avec les modifications qu'elle implique à tous les composés cuivriques, nous attendrons jusqu'à ce que nous ayons achevé la tâche que nous nous sommes imposée, de reprendre tous les corps simples et leurs composés au point de vue des combinaisons binaires successives, ou, si l'on veut, du dualisme, qui, selon nous, consiste non pas seulement à étudier la combinaison d'une base avec un acide, mais à scruter les combinaisons de la matière dans ce qu'elles ont de plus subtil.

En 1832, nous posâmes en principe et en fait, que, si l'acide sulfureux s'oxydait, il devait se sulfurer; que, si l'acide arsénieux s'oxydait, il devait se sulfurer; que, si l'acide phosphoreux s'oxydait, il devait se sulfurer; que si le phosphore s'oxydait pour former les acides phosphoreux et phosphorique, ce même phosphore devait se sulfurer pour former les sulfides phosphoreux et phosphorique; que, si le chloride phosphoreux se chlorurait pour former le chloride phosphorique, ce même chloride devait se sulfurer, et qu'en étudiant les composés dans toutes les phases de leur génération, on découvrait des lois de condensation simples et les mêmes pour tous. Ce qui parut alors hasardé est depuis longtemps une vérité; aujourd'hui nous allons plus loin : nous faisons dépendre les propriétés statiques des composés, des circonstances mêmes où ils ont pris naissance.

Dans ce travail, nous avons cherché à établir :

Que les sels cuivriques éprouvent de doubles décompositions en présence d'un grand nombre de sels et spécialement des sulfates potassique, sodique et des chromates de même base;

Qu'au nombre des produits de ces doubles décompositions, on obtient du sulfate tricuivrique $\dddot{S}\,\dot{Cu}^3 + 2H^2O$ et du chromate tricuivrique $\dddot{Cr}\,\dot{Cu}^3 + 2H^2O$;

Que ces doubles décompositions, qu'on est forcé d'envisager comme anomales quand on considère les sels cuivriques, comme on l'a fait jusqu'ici, cessent de l'être et peuvent être prévues quand on étudie les composés cuivriques au point de vue du principe des combinaisons binaires successives;

Que le chromate tricuivrique est décomposé par la chaleur et transformé en chromite cuivrique, ayant pour formule $\dddot{\bar{C}r}\,\dot{Cu}$, alors même qu'il y a excès d'oxyde cuivrique mélangé, celui-ci s'enlevant facilement par le chloride hydrique qui n'attaque point le chromite;

Que le nitre pur, fondu avec les sels cuivriques, les phosphates exceptés, est le meilleur agent qu'on puisse employer pour isoler et doser l'oxyde cuivrique;

Enfin, que la réaction du sulfate potassique ou sodique sur le sulfate cuivrique peut être avantageusement appliquée au traitement de certains minerais de cuivre et de cobalt.

## RECHERCHES SUR L'ÉQUIVALENT DU FLUOR;

PAR M. P. LOUYET.

Depuis le travail de M. Berzelius sur les fluorures, personne ne semble s'être occupé de la révision des expériences qu'il a faites, et qui y sont consignées, pour déterminer l'équivalent du fluor. M. Berzelius a déterminé cet équivalent en décomposant par l'acide sulfurique un certain poids de fluorure de calcium, a pesé le sulfate de chaux formé, a conclu de ce poids le calcium, et, par suite, le fluor du fluorure.

Davy, dans ses *Éléments de Philosophie chimique* (trad. de Van Mons, 1813, tome II, page 710), a dit : « Le maxi-
» mum de sulfate de chaux que, dans quelques expériences
» faites au laboratoire de l'Institution royale, on a pu re-
» tirer de 100 grains de spath-fluor, a été de $174^{grains}$, 2. »
Voici maintenant ce que dit M. Berzelius dans son Mémoire au sujet de l'équivalent du fluor (1) : « J'avais trouvé
» anciennement que 100 parties de fluate de chaux le plus
» pur en donnaient 173,63 de sulfate de chaux, et j'avais
» conclu de ce résultat la capacité de l'acide. D'après l'ana-
» lyse de beaucoup de sels doubles de l'acide fluorique avec
» la silice et d'autres bases que je ferai connaître plus tard,
» j'ai trouvé des quantités plus grandes que le calcul ne
» l'indiquait, et cela m'a déterminé à faire de nouvelles
» recherches. Je possédais encore le même échantillon de
» fluate du Derbyshire, qui avait servi à mes premières
» expériences, et les résultats que j'en ai obtenus se sont
» trouvés si parfaitement d'accord avec les anciens, que je
» les ai regardés un moment comme incontestables. Mais
» ayant voulu chercher dans le spath-fluor, l'associé constant
» de l'acide fluorique, l'acide phosphorique, j'ai trouvé
» $\frac{1}{2}$ pour 100 de phosphate de chaux mêlé avec un phosphate
» de manganèse. J'ai reconnu ce mélange en faisant digérer
» le sulfate de chaux avec de l'acide muriatique; la dissolu-
» tion a donné, avec l'ammoniaque, un précipité qui, dé-
» barrassé du sulfate de chaux par des lavages, a été reconnu
» au chalumeau pour les deux phosphates de chaux et de
» manganèse. Le spath-fluor ni contenait, par conséquent,
» que $99^{part}$,5 de fluate de chaux, et le gypse que 173,13.
» Mais cette détermination pourrait bien encore n'être pas
» exacte, car la plus petite erreur dans la proportion des
» sels phosphoriques peut en produire une grande dans la
» capacité de saturation de l'acide fluorique. J'ai, en con-

(1) *Annales de Chimi*[illegible] 2e série, tome XXVII, page 167.

» séquence, préparé dans des vaisseaux de platine, avec
» mon spath-fluor et de l'acide sulfurique distillé, de l'acide
» fluorique pur que j'ai reçu dans de l'eau jusqu'à ce qu'il
» commençât à la rendre fumante; et pour écarter toute
» possibilité de la présence de la silice, j'ai mis à part le
» premier quart de l'acide distillé dans lequel la silice de-
» vait se trouver. C'est l'acide, ainsi purifié, qui a servi à
» la préparation de tous les fluates qui ont été décrits. J'en
» ai saturé une partie avec du carbonate de chaux, de ma-
» nière qu'il en restât de libre dans la liqueur, et j'ai lavé
» le fluate de chaux dans un entonnoir de platine. Suppo-
» sant encore que ce sel pouvait contenir de la silice, je l'ai
» mis à digérer à froid avec de l'acide muriatique concentré;
» au bout de quelque temps j'ai ajouté de l'eau, et j'ai lavé
» tant qu'elle a entraîné la moindre quantité de matière.
» Par ce procédé, si le fluate eût contenu la plus petite
» quantité de silice combinée avec la chaux et l'acide, à l'état
» de sel double, elle eût dû être entraînée. Comme preuve
» de l'absence de silice dans le fluate de chaux, j'ai reconnu
» que la poussière de ce sel, humectée avec de l'acide fluo-
» rique pur, après avoir été rougie, ne développait pas la
» moindre chaleur, quoique la plus petite quantité de silice
» en donne d'une manière très-sensible. Le fluate de chaux
» ainsi préparé, digéré avec de l'acide sulfurique concentré,
» et chauffé au rouge jusqu'à expulsion entière des vapeurs
» acides, m'a donné, pour 100 parties, 174,9, 175,00
» et 175,12 de sulfate de chaux. J'admets que la moyenne
» de ces trois nombres, savoir, 175, approche le plus de la
» vérité. De tous les fluates que j'ai analysés, celui de chaux
» est le seul que j'aie pu débarrasser assez parfaitement des
» dernières portions de silice. »

Les premières expériences que j'ai faites sur ce sujet ont été exécutées avec un fluorure de calcium presque incolore, et provenant du Derbyshire. Voici les résultats que j'ai obtenus :

I. 1 gramme de fluorure a donné 1,735 de sulfate de chaux.

II. 1 gramme de même matière a donné 1,736 de sulfate de chaux.

III. 1 gramme de même matière a donné 1,735 de sulfate de chaux.

Moyenne 1,7353.

Une seconde série d'expériences a été faite en employant un fluorure de calcium artificiel, préparé à l'aide du spath d'Islande (carbonate de chaux limpide) et d'acide fluorhydrique tout à fait pur, obtenu dans des appareils distillatoires en platine par le fluorure de calcium le plus pur du Derbyshire, et l'acide sulfurique distillé. Voici les résultats de trois expériences :

I. 1 gramme de fluorure a donné 1,737 de sulfate de chaux.

II. 1 gramme de même matière a donné 1,734 de sulfate de chaux.

III. 1 gramme de même matière a donné 1,735 de sulfate de chaux.

Moyenne, 1,7353.

Ces analyses s'accordent parfaitement avec les précédentes. J'avais conclu, à l'époque où elles ont été exécutées (1846), qu'elles étaient l'expression de la vérité.

En calculant l'équivalent du fluor d'après ces analyses, prenant l'équivalent du soufre égal à 200, et celui de calcium égal à 251,61, j'étais arrivé au chiffre 239,81. En refaisant le calcul avec 250,00 pour l'équivalent du calcium, on obtenait 240,00 pour l'équivalent du fluor.

J'avais démontré ailleurs que le fluorure de plomb, traité par l'acide sulfurique, n'est pas entièrement décomposé, et qu'on obtient une combinaison de sulfate et de fluorure. Cette observation m'avait déterminé à ne publier qu'avec une certaine réser sultats dont il vient d'être question; car il se pou que de petites quantités de

fluorure échappassent à la décomposition, et qu'il existât une combinaison entre le fluorure de calcium et le sulfate de chaux qui ne fût pas décomposable par l'acide sulfurique. Les doutes que j'avais exprimés à cet égard étaient d'autant plus fondés, que l'équivalent du fluor déduit de l'analyse du fluorure de plomb était plus élevé que celui obtenu par le fluorure de calcium.

Aux causes de doute que je viens d'énumérer il s'en joignait encore une autre qui me paraissait assez sérieuse. L'équivalent 240,00 n'est pas un multiple en nombres entiers de l'équivalent de l'hydrogène. Je sais bien que les équivalents du chlore, du brome et de l'iode sont dans le même cas; mais dans mon idée, et d'après mes expériences, le fluor ne doit pas être rangé auprès des corps que je viens de nommer, et il me paraissait se rapprocher davantage de la série oxygène, soufre, azote, phosphore, arsenic et carbone, c'est-à-dire des corps à équivalents multiples de l'équivalent de l'hydrogène.

Ces différentes considérations m'ont engagé à reprendre soigneusement l'examen de ce sujet important.

En raison de la facilité de sa préparation, de la possibilité de l'obtenir pur et anhydre, de son faible pouvoir hygroscopique, et surtout de sa complète décomposition par l'acide sulfurique, mes nouvelles recherches se sont d'abord portées sur le fluorure de sodium.

Ce sel a été préparé de la manière suivante : J'ai distillé, dans une cornue de platine, un mélange de spath-fluor très-pur du Derbyshire, ne renfermant pas de traces de silice, et de deux ou trois fois son poids d'acide sulfurique distillé, opérant à une très-douce chaleur, et recevant les vapeurs acides dans de l'eau distillée placée dans une capsule de platine. L'acide, préparé avec soin, ne contient pas de traces d'acide sulfurique; si l'on en ajoute quelques gouttes à une solution très-étendue d'azotate de baryte, il n'y forme point de précipité, du moins dans les premiers moments : un pré-

cipité a lieu si l'acide contient des traces d'acides sulfurique ou fluosilicique.

J'ai saturé une certaine portion de l'acide ainsi préparé, par le carbonate de soude pur, de manière à maintenir un excès d'acide. La liqueur a été évaporée à sec, le résidu chauffé au rouge vif dans la capsule de platine où il avait été préparé, puis pulvérisé dans un mortier d'agate ; il a été ensuite chauffé de nouveau au rouge soutenu, température à laquelle le fluorure de sodium ne se ramollit même pas. Ainsi préparé, le fluorure de sodium n'attaque pas le verre, comme les fluorures de potassium et d'ammonium ; il est attaqué par l'acide sulfurique à la température ordinaire, mais sa décomposition n'est pas complète. Quand on chauffe le mélange, il bouillonne beaucoup, et l'application de la chaleur doit être faite graduellement et avec circonspection, si l'on veut éviter toute perte de matière. Dans mes analyses, j'ai employé un très-long creuset de platine pour écarter cette chance d'erreur ; mais il m'a paru à peu près impossible de l'écarter entièrement. Les vapeurs d'acide sulfurique paraissent entraîner de petites quantités de sulfate de soude à la température élevée qu'il est nécessaire d'employer pour décomposer entièrement le bisulfate alcalin. J'insiste sur ce point pour démontrer que toutes les causes d'erreur tendaient à produire des pertes, c'est-à-dire à abaisser le poids du sulfate obtenu.

En admettant l'équivalent du fluor égal à 240,00, comme paraissaient le prouver mes premières expériences, le calcul indiquait que 1 gramme de fluorure de sodium devait fournir $1^{gr},680$ de sulfate de soude anhydre, l'équivalent du sodium étant 287,2.

Voici les résultats de trois expériences consécutives :

I. 1 gramme de fluorure de sodium a donné 1,686 de sulfate de soude.

II. 1 gramme de m[illegible]re a donné 1,683 de sulfate de soude.

soit entièrement dissous; on obtient ainsi une liqueur transparente, qui blanchit instantanément par l'application de la chaleur. En chauffant ensuite graduellement, d'abord très-doucement pour effectuer la décomposition et chasser l'acide fluorhydrique, puis plus fortement pour volatiliser l'acide sulfurique, puis enfin au rouge soutenu, on obtient un résidu qui ne change plus de poids quand on le traite de nouveau par l'acide sulfurique après l'avoir porphyrisé.

Le fluorure de calcium naturel que j'ai employé dans ces nouvelles expériences a été choisi avec un soin tout particulier. Il était parfaitement transparent et tout à fait incolore : il a été obtenu en poudre impalpable par lévigation. Cette poudre a été mise à digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu; lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage n'éprouvassent plus de changement par la solution d'azotate d'argent, chauffée au rouge dans un vase de platine, pulvérisée de nouveau et lavée encore pour enlever quelques traces de chlorure, puis enfin on l'a chauffée au rouge une seconde fois, et pulvérisée finement dans un mortier d'agate. On pesait ensuite 1 gramme de fluorure ainsi préparé dans un creuset de platine qui était chauflé au rouge et refroidi sur le plateau de la balance: ordinairement cette opération n'en modifiait pas sur le poids. Je n'ai pas pesé le fluorure employé et le sulfate obtenu dans chaque analyse dans l'air desséché, ce qui aurait exigé des appareils spéciaux en platine dans le dernier cas; j'ai pensé que les causes d'erreur, s'il y avait absorption d'humidité dans les deux pesées, tendaient à se neutraliser réciproquement. Du reste, j'ai eu soin de déterminer ensuite, par des expériences, quelle proportion d'eau atmosphérique pouvaient absorber, dans les circonstances les plus défavorables, les quantités de spath-fluor que j'ai employées, ou de sulfate de chaux que j'ai obtenues. J'ai préféré aussi opérer sur de petites quantités de fluor[illegible] être certain de sa complète décomposition, et au[illegible]r chasser facilement l'excès

d'acide sulfurique dont les dernières traces exigent une chaleur rouge soutenue pour être expulsées. Le fluorure étant pesé, on verse dessus une certaine quantité d'acide sulfurique très-pur, et, à l'aide d'une spatule de platine, on remue parfaitement le mélange. Si le fluorure était en poudre impalpable, sa dissolution dans l'acide n'offrirait aucune difficulté; mais par la nécessité où l'on est de chauffer au rouge la poudre fine obtenue par lévigation, les particules s'agglomèrent en partie et se dissolvent alors plus difficilement dans l'acide; il faut donc l'écraser longuement dans l'acide pour arriver à l'y dissoudre entièrement. Cela fait, on laisse couler un filet d'acide sulfurique sur les deux faces de la spatule; et puis ensuite celle-ci est soigneusement essuyée avec un petit morceau de papier Berzelius, lequel est brûlé à part, pour être ajouté au résidu quand on fait la pesée.

Quand on applique la chaleur à la dissolution sulfurique du fluorure de calcium, elle blanchit instantanément en devenant opaque, et monte fort haut dans le creuset; l'acide fluorhydrique à l'état gazeux s'en dégage en bouillonnant : aussi faut-il les plus grandes précautions pour éviter les pertes. La meilleure manière de disposer l'appareil consiste à placer le creuset au centre d'une grande capsule de platine, laquelle est ensuite chauffée modérément. Si l'on veut avoir des résultats certains, il est nécessaire de chauffer assez faiblement pour mettre trois ou quatre heures pour décomposer entièrement et transformer en sulfate anhydre 1 gramme de fluorure de calcium. Dans deux des expériences dont je vais donner les résultats, j'ai obtenu des résidus qui ne changeaient pas de poids quand on les traitait de nouveau par l'acide sulfurique, après les avoir porphyrisés très-soigneusement. Pour faire cette opération, on détachait, aussi bien que possible, le sulfate de chaux adhérant au creuset de platine : celui-ci était lavé à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, puis en-

core à l'eau, chauffé au rouge et pesé. On triturait ensuite longuement, dans un mortier d'agate, le sulfate de chaux obtenu; on en pesait 1 gramme dans un vase de platine, qu'on faisait ensuite rougir et qu'on laissait refroidir sur le plateau de la balance; si l'équilibre était détruit, on le rétablissait avec du même sulfate récemment rougi. Cela fait, ce sulfate était mélangé d'acide sulfurique, en suivant les précautions indiquées pour le fluorure, et le reste de l'opération était conduit de la même façon, ainsi que les pesées du creuset avec le résidu et du creuset vide. J'ajouterai encore que les pesées n'étaient définitivement arrêtées qu'après s'être assuré qu'il n'y avait plus aucune variation de poids par deux chauffées au rouge successives. Dans des opérations aussi délicates, et surtout quand on opère sur d'aussi petites quantités, il est nécessaire de s'entourer des précautions les plus minutieuses, si l'on veut avoir des résultats sur lesquels on puisse s'appuyer. Ainsi, il n'est pas inutile de dire que le creuset doit être toujours porté à la chaleur rouge à l'aide d'un éolypile à jet vertical, et supporté par un triangle de platine.

Cela posé, voici les chiffres que j'ai obtenus dans six expériences consécutives :

I. 1 gramme de fluorure a donné 1,742 de sulfate de chaux.

II. 1 gramme de même matière a donné 1,744 de sulfate de chaux.

III. 1 gramme de même matière a donné 1,745 de sulfate de chaux.

IV. 1 gramme de même matière a donné 1,744 de sulfate de chaux.

V. 1 gramme de même matière a donné 1,7435 de sulfate de chaux.

VI. 1 gramme de même matière a donné 1,7435 le sulfate de chaux.

Moyenne, 1,7436

Si l'on admet l'équivalent du fluor égal à 237,50, c'est-à-dire 19, le calcul indique que 1 gramme de fluorure de calcium doit fournir 1,74358 de sulfate de chaux, ce qui est, à très-peu de chose près, le chiffre de la moyenne des six expériences.

Il résulte donc de là que l'équivalent du fluor est, très-sensiblement, 237,50.

J'ai analysé d'autres fluorures pour vérifier ce résultat. J'ai donné plus haut les chiffres obtenus avec le fluorure de sodium; ils sont tous plus faibles que celui indiqué par la théorie (1,69090), ce qui tient, sans nul doute, aux pertes inévitables dont j'ai donné la cause, et peut-être aussi, en partie, à ce que l'équivalent du sodium actuel que j'ai employé dans mes calculs (287,2) n'est pas parfaitement exact, comme semblent le démontrer d'autres expériences.

J'ai passé ensuite à l'examen du fluorure de barium. L'acide fluorhydrique étendu décompose parfaitement le carbonate de baryte naturel limpide, réduit en poudre fine; le produit ne fait pas effervescence avec l'acide chlorhydrique étendu et bouillant. Le fluorure de barium que j'ai employé a été préparé avec le carbonate de baryte précipité et parfaitement pur : ce carbonate était mis à digérer avec un excès d'acide fluorhydrique, puis, jeté sur un filtre et lavé pendant quelques heures, il était ensuite séché, longuement chauffé au rouge, et puis finement pulvérisé dans un mortier d'agate. La conversion de ce fluorure en sulfate ne peut se faire directement, car la décomposition serait incomplète. L'acide sulfurique dégage immédiatement des vapeurs fluorhydriques, du fluorure de barium. Dans deux expériences consécutives, 1 gramme de ce sel a fourni 1,289 et 1,288 de sulfate de baryte. Le nombre calculé est 1,3309, l'équivalent du fluor étant 237,50, et celui du barium 858,0. Pour transformer entièrement le fluorure de barium en sulfate, j'ai dû dissoudre ce fluorure dans l'acide azotique étendu et bouillant, précipiter par l'acide sulfurique

étendu, chauffer au rouge, d'une part le sulfate de baryte formé, et d'autre part évaporer toute la liqueur où la précipitation avait eu lieu, pour recueillir une petite quantité de sulfate dissous. Une fois pour toutes, je dirai que toutes les opérations détaillées dans ce Mémoire ont été exécutées dans des vases de platine. Voici les résultats de trois expériences :

I. 1 gramme de fluorure de barium a donné 1,332 de sulfate.

II. 1 gramme de même matière a donné 1,331 de sulfate.

III. 1 gramme de même matière a donné 1,330 de sulfate.

Moyenne, 1,331.

La moyenne s'accorde, aussi parfaitement que possible, avec le chiffre calculé ; néanmoins, malgré cet accord, comme j'ai reconnu que le fluorure de barium pourrait présenter quelques légères variations de composition sous l'influence de certaines circonstances, je ne me serais pas appuyé sur ces analyses pour déduire l'équivalent du fluor, si leur résultat n'eût concordé d'une manière frappante avec celui que m'avait offert le fluorure de calcium.

Le fluorure de barium étant préparé avec un excès d'acide fluorhydrique, si, au lieu de le laver longuement, on se contente de décanter la liqueur surnageant le fluorure, et qu'on chauffe ensuite fortement celui-ci, on trouve qu'il donne à l'analyse un chiffre trop élevé pour le fluor ; quoique dans ce cas ce fluorure se comporte comme un sel acide, sa réaction cependant est tout à fait neutre. Le fluorure de barium, préparé comme je viens de le dire, mais qui, au lieu d'être fortement chauffé, a seulement été soumis à une température de 200 ou 300 degrés, donne, quand on le chauffe plus fortement (même quand il a été obtenu ensuite en poudre fine par lévigation), un abondant dégagement de gaz fluorhydrique (1).

(1) Les vapeurs acides qu'émet le fluorure de barium quand on le calcine

Il paraîtrait donc, d'après cela, qu'il peut exister entre le fluorure de barium et l'acide fluorhydrique des combinaisons très-stables. Le fluorure de barium neutre jaunit par l'application de la chaleur, mais il redevient blanc en se refroidissant. Il fond au rouge vif sans changer de poids, donnant une masse très-pesante, fragile, à surface rayonnée. Lorsque après avoir ainsi saturé le carbonate de baryte précipité et humide, par l'acide fluorhydrique en excès, on le jette sur un filtre et on le lave longuement, on remarque que les eaux de lavage sont constamment acides, et qu'elles précipitent toujours par l'acide sulfurique. Elles renferment donc un sel acide de barium. Le fluorure de barium dont j'ai donné l'analyse ci-dessus avait été lavé pendant cinq heures.

J'ai voulu voir si le fluorure de barium humide se décomposait par les lavages en oxydofluorure et en fluorure acide. A cet effet, ayant préparé ce fluorure comme je viens de le dire, je l'ai lavé pendant quatorze heures; au bout de ce temps, les eaux de lavage n'étaient plus acides, mais un papier de tournesol plongé dans le fluorure pâteux y rougissait fortement. Les eaux de lavage ont laissé déposer un sel cristallin que je considère comme un fluorure acide. Le sel resté sur le filtre a été desséché, puis longuement chauffé au rouge dans un creuset de platine. Quelque prolongée qu'ait été la calcination, ce fluorure a toujours donné des vapeurs rougissant le papier de tournesol: ainsi préparé, ce fluorure, chauffé dans un tube de verre à la flamme d'une lampe à alcool, n'attaque pas le verre; il n'y donne ni eau, ni vapeurs acides. Un gramme de ce fluorure, dissous dans l'acide azotique étendu et précipité par l'acide sulfurique, comme je l'ai dit plus haut, a

---

(dans le cas dont il s'agit) agissent avec une extrême énergie sur les muqueuses de la bouche et du nez, sur la conjonctive de l'œil, et même sur la peau du visage; il suffit d'y avoir été exposé un seul instant, pour ressentir des picotements aux parties frappées.

fourni $1^{gr},338$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire environ 7 milligrammes de plus que le nombre calculé.

Quant au fluorure cristallin déposé des eaux de lavage, il perd notablement de son poids quand on le chauffe au rouge ; chauffé dans un tube, il attaque très-légèrement le verre, en donnant un faible sublimé blanc et des vapeurs acides. Il résulte donc de ces expériences que l'on n'est pas certain de la neutralité absolue du fluorure de barium préparé directement par l'acide fluorhydrique et le carbonate de baryte. Je présume que la décomposition partielle que subit le fluorure de barium quand on le chauffe fortement, provient d'une petite quantité d'eau qui se vaporise au sein de la masse chauffée.

Comme je l'ai dit en commençant, M. Berzelius a trouvé que 100 parties de fluorure de calcium artificiel donnaient, pour trois expériences consécutives, une moyenne de 175 parties de sulfate de chaux ; soit pour 1 gramme, 1,750. Ce chiffre est de 5 milligrammes plus élevé que le résultat le plus fort de mes analyses exécutées sur un fluorure naturel tout à fait pur. Comme M. Berzelius paraît avoir opéré sur des quantités plus considérables que celles que j'ai employées, j'ai présumé qu'il se pourrait, vu la chaleur soutenue qu'il est nécessaire d'employer pour chasser tout l'acide sulfurique en excès, que ses résidus de sulfate de chaux eussent renfermé encore une petite quantité de cet acide. Ensuite, j'ai pensé que le fluorure artificiel de calcium pouvait subir une décomposition analogue à celle du fluorure de barium par des lavages prolongés, tels que ceux qu'avait subis le fluorure préparé et analysé par M. Berzelius. Pour vérifier cette supposition, j'ai préparé du fluorure de calcium, en suivant à la lettre le procédé indiqué par M. Berzelius et que j'ai rappelé au commencement de ce travail. Le carbonate de chaux avait été préparé en dissolvant du spath d'Islande dans de l'acide chlorhydrique pur, précipitant par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, la-

vant bien le précipité. Le fluorure de calcium humide avait été lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus acides. Ce fluorure, traité par l'acide chlorhydrique, forme une masse gélatineuse qu'on lave avec la plus grande difficulté, car elle bouche entièrement les pores du filtre. Pour enlever toute trace d'acide, il faut le calciner, le triturer avec de l'eau dans un mortier d'agate, et laver jusqu'à ce que les eaux n'indiquent plus la présence de l'acide chlorhydrique.

On obtient ensuite par lévigation une poudre très-fine que l'on chauffe au rouge dans un vase de platine. Mais le fluorure ainsi chauffé s'agglomère, et il est nécessaire de le pulvériser de nouveau. Les pesées ont été faites en observant toutes les précautions que j'avais suivies dans mes précédentes expériences. De même que dans ces dernières, on porphyrisait le résidu de sulfate de chaux, on en pesait 1 gramme, que l'on traitait de nouveau par l'acide sulfurique, et par l'augmentation de poids on concluait l'augmentation que le résidu tout entier aurait subie s'il eût été soumis à ce traitement. Il est à remarquer que le fluorure artificiel doit avoir une constitution moléculaire différente de celle du fluorure naturel ; celui-ci se dissout bien dans l'acide sulfurique et donne une liqueur limpide qui finit par blanchir en dégageant des vapeurs fluorhydriques, et qui blanchit instantanément par l'application de la chaleur. L'autre, au contraire, donne immédiatement, par l'acide sulfurique, une liqueur opaque et blanche, et des vapeurs fluorhydriques.

Voici les résultats de trois analyses :

I. 1 gramme de fluorure a donné 1,743 de sulfate de chaux.

II. 1 gramme de même matière a donné 1,741 de sulfate de chaux.

III. 1 gramme de même matière a donné 1,741 de sulfate de chaux.

Ces nombres sont généralement inférieurs à ceux fournis par le fluorure naturel ; cela provient de ce que, l'action de l'acide sulfurique étant plus énergique que celle du même acide sur le fluorure naturel, il est plus difficile d'obtenir une entière décomposition.

Il résulte donc de là que le fluorure de calcium artificiel récemment préparé ne se décompose pas par le lavage, comme le fait le fluorure de barium, et que là n'est pas la cause des chiffres plus élevés que les miens donnés par M. Berzelius pour le sulfate de chaux, fourni par un poids donné du fluorure. Dans sa dernière édition française de son *Traité de Chimie*, tome IV, page 528, en parlant de l'équivalent du fluor, et rapportant ses expériences, M. Berzelius paraît avoir complétement oublié qu'il a opéré sur un fluorure qu'il avait lui-même préparé, car il dit : « Je » ferai cependant observer que ce poids atomique doit être » plus exactement déterminé. Les *composés naturels* ne » sont jamais assez purs pour être propres à de pareilles » recherches. »

J'ai dû reprendre l'étude et l'analyse du fluorure de plomb pour expliquer la cause de la grande différence que j'avais obtenue précédemment entre l'équivalent du fluor déduit de l'analyse de ce fluorure, et l'équivalent obtenu par le fluorure de calcium. L'analyse du fluorure de plomb avait pu être faite avec exactitude en dissolvant ce corps dans l'acide azotique, ajoutant à la liqueur un excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, calcinant l'oxalate de plomb précipité, et pesant l'oxyde. En admettant l'équivalent du plomb égal à 1294,86, l'équivalent du fluor avait été trouvé égal à 248,48. Mais je ne m'étais pas aperçu que, vu la grande différence qui existe entre les équivalents du plomb et du fluor, la plus plus petite erreur dans l'analyse déterminait une différence notable dans l'équivalent du fluor, surtout en opérant, comme je l'avais fait, sur de petites quantités. [illegible] pose qu'au lieu de prendre

Ces nombres sont généralement inférieurs à ceux fournis par le fluorure naturel ; cela provient de ce que, l'action de l'acide sulfurique étant plus énergique que celle du même acide sur le fluorure naturel, il est plus difficile d'obtenir une entière décomposition.

Il résulte donc de là que le fluorure de calcium artificiel récemment préparé ne se décompose pas par le lavage, comme le fait le fluorure de barium, et que là n'est pas la cause des chiffres plus élevés que les miens donnés par M. Berzelius pour le sulfate de chaux, fourni par un poids donné du fluorure. Dans sa dernière édition française de son *Traité de Chimie*, tome IV, page 528, en parlant de l'équivalent du fluor, et rapportant ses expériences, M. Berzelius paraît avoir complétement oublié qu'il a opéré sur un fluorure qu'il avait lui-même préparé, car il dit : « Je » ferai cependant observer que ce poids atomique doit être » plus exactement déterminé. Les *composés naturels* ne » sont jamais assez purs pour être propres à de pareilles » recherches. »

J'ai dû reprendre l'étude et l'analyse du fluorure de plomb pour expliquer la cause de la grande différence que j'avais obtenue précédemment entre l'équivalent du fluor déduit de l'analyse de ce fluorure, et l'équivalent obtenu par le fluorure de calcium. L'analyse du fluorure de plomb avait pu être faite avec exactitude en dissolvant ce corps dans l'acide azotique, ajoutant à la liqueur un excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, calcinant l'oxalate de plomb précipité, et pesant l'oxyde. En admettant l'équivalent du plomb égal à 1294,86, l'équivalent du fluor avait été trouvé égal à 248,48. Mais je ne m'étais pas aperçu que, vu la grande différence qui existe entre les équivalents du plomb et du fluor, la plus plus petite erreur dans l'analyse déterminait une différence notable dans l'équivalent du fluor, surtout en opérant, comme je l'avais fait, sur de petites quantités. [illegible] pose qu'au lieu de prendre

Ces nombres sont généralement inférieurs à ceux fournis par le fluorure naturel ; cela provient de ce que, l'action de l'acide sulfurique étant plus énergique que celle du même acide sur le fluorure naturel, il est plus difficile d'obtenir une entière décomposition.

Il résulte donc de là que le fluorure de calcium artificiel récemment préparé ne se décompose pas par le lavage, comme le fait le fluorure de barium, et que là n'est pas la cause des chiffres plus élevés que les miens donnés par M. Berzelius pour le sulfate de chaux, fourni par un poids donné du fluorure. Dans sa dernière édition française de son *Traité de Chimie*, tome IV, page 528, en parlant de l'équivalent du fluor, et rapportant ses expériences, M. Berzelius paraît avoir complétement oublié qu'il a opéré sur un fluorure qu'il avait lui-même préparé, car il dit : « Je » ferai cependant observer que ce poids atomique doit être » plus exactement déterminé. Les *composés naturels* ne » sont jamais assez purs pour être propres à de pareilles » recherches. »

J'ai dû reprendre l'étude et l'analyse du fluorure de plomb pour expliquer la cause de la grande différence que j'avais obtenue précédemment entre l'équivalent du fluor déduit de l'analyse de ce fluorure, et l'équivalent obtenu par le fluorure de calcium. L'analyse du fluorure de plomb avait pu être faite avec exactitude en dissolvant ce corps dans l'acide azotique, ajoutant à la liqueur un excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, calcinant l'oxalate de plomb précipité, et pesant l'oxyde. En admettant l'équivalent du plomb égal à 1294,86, l'équivalent du fluor avait été trouvé égal à 248,48. Mais je ne m'étais pas aperçu que, vu la grande différence qui existe entre les équivalents du plomb et du fluor, la plus plus petite erreur dans l'analyse déterminait une différence notable dans l'équivalent du fluor, surtout en opérant, comme je l'avais fait, sur de petites quantités. [illegible] opose qu'au lieu de prendre

Ces nombres sont généralement inférieurs à ceux fournis par le fluorure naturel ; cela provient de ce que, l'action de l'acide sulfurique étant plus énergique que celle du même acide sur le fluorure naturel, il est plus difficile d'obtenir une entière décomposition.

Il résulte donc de là que le fluorure de calcium artificiel récemment préparé ne se décompose pas par le lavage, comme le fait le fluorure de barium, et que là n'est pas la cause des chiffres plus élevés que les miens donnés par M. Berzelius pour le sulfate de chaux, fourni par un poids donné du fluorure. Dans sa dernière édition française de son *Traité de Chimie*, tome IV, page 528, en parlant de l'équivalent du fluor, et rapportant ses expériences, M. Berzelius paraît avoir complétement oublié qu'il a opéré sur un fluorure qu'il avait lui-même préparé, car il dit : « Je » ferai cependant observer que ce poids atomique doit être » plus exactement déterminé. Les *composés naturels* ne » sont jamais assez purs pour être propres à de pareilles » recherches. »

J'ai dû reprendre l'étude et l'analyse du fluorure de plomb pour expliquer la cause de la grande différence que j'avais obtenue précédemment entre l'équivalent du fluor déduit de l'analyse de ce fluorure, et l'équivalent obtenu par le fluorure de calcium. L'analyse du fluorure de plomb avait pu être faite avec exactitude en dissolvant ce corps dans l'acide azotique, ajoutant à la liqueur un excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, calcinant l'oxalate de plomb précipité, et pesant l'oxyde. En admettant l'équivalent du plomb égal à 1294,86, l'équivalent du fluor avait été trouvé égal à 248,48. Mais je ne m'étais pas aperçu que, vu la grande différence qui existe entre les équivalents du plomb et du fluor, la plus plus petite erreur dans l'analyse déterminait une différence notable dans l'équivalent du fluor, s[illegible]n opérant, comme je l'avais fait, sur de petites [illegible]nsi, je suppose qu'au lieu de prendre

Ces nombres sont généralement inférieurs à ceux fournis par le fluorure naturel ; cela provient de ce que, l'action de l'acide sulfurique étant plus énergique que celle du même acide sur le fluorure naturel, il est plus difficile d'obtenir une entière décomposition.

Il résulte donc de là que le fluorure de calcium artificiel récemment préparé ne se décompose pas par le lavage, comme le fait le fluorure de barium, et que là n'est pas la cause des chiffres plus élevés que les miens donnés par M. Berzelius pour le sulfate de chaux, fourni par un poids donné du fluorure. Dans sa dernière édition française de son *Traité de Chimie*, tome IV, page 528, en parlant de l'équivalent du fluor, et rapportant ses expériences, M. Berzelius paraît avoir complétement oublié qu'il a opéré sur un fluorure qu'il avait lui-même préparé, car il dit : « Je » ferai cependant observer que ce poids atomique doit être » plus exactement déterminé. Les *composés naturels* ne » sont jamais assez purs pour être propres à de pareilles » recherches. »

J'ai dû reprendre l'étude et l'analyse du fluorure de plomb pour expliquer la cause de la grande différence que j'avais obtenue précédemment entre l'équivalent du fluor déduit de l'analyse de ce fluorure, et l'équivalent obtenu par le fluorure de calcium. L'analyse du fluorure de plomb avait pu être faite avec exactitude en dissolvant ce corps dans l'acide azotique, ajoutant à la liqueur un excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, calcinant l'oxalate de plomb précipité, et pesant l'oxyde. En admettant l'équivalent du plomb égal à 1294,86, l'équivalent du fluor avait été trouvé égal à 248,48. Mais je ne m'étais pas aperçu que, vu la grande différence qui existe entre les équivalents du plomb et du fluor, la plus plus petite erreur dans l'analyse déterminait une différence notable dans l'équivalent du fluor, surtout en opérant, comme je l'avais fait, sur de petites quantités. Ainsi, je suppose qu'au lieu de prendre

la moyenne de mes expériences j'eusse pris le résultat le plus élevé; j'aurais obtenu, pour l'équivalent du fluor, un nombre très-rapproché de celui que me donnent mes dernières analyses du fluorure de calcium.

J'ai repris ces analyses, et voici le procédé que j'ai suivi: Le fluorure de plomb a été préparé en précipitant une solution d'acétate de plomb par de l'acide fluorhydrique pur, et en excès, jetant le précipité sur un filtre, l'y lavant jusqu'à ce que les eaux n'eussent plus de réaction acide, séchant le précipité à l'étuve, en remplissant un creuset de platine, que l'on fermait ensuite de son couvercle, et que l'on chauffait au rouge vif, température à laquelle fond le fluorure.

Le fluorure de plomb fondu est très-pesant; il forme une masse fragile, d'un blanc jaunâtre. On l'a pulvérisé dans un mortier d'agate; l'analyse a été faite en dissolvant le fluorure dans l'acide azotique étendu et bouillant, précipitant par l'acide sulfurique étendu; on séchait le sulfate de plomb dans le vase de platine même où il s'était formé, et on l'y faisait rougir; on évaporait à part la liqueur où la précipitation avait eu lieu, et le poids du résidu était ajouté à celui du sulfate de plomb.

Voici les résultats de trois expériences :

I. 5 grammes de fluorure ont donné 6,179 de sulfate de plomb.

II. 5 grammes de même matière ont donné 6,178 de sulfate de plomb.

III. 5 grammes de même matière ont donné 6,178 de sulfate de plomb.

Tous ces nombres sont plus faibles que le chiffre calculé avec 237,50 pour l'équivalent du fluor, et 1294,88 pour l'équivalent du plomb, et qui est égal à 6,1828.

Mais je ferai observer qu'il n'est pas certain que nous soyons en possession du véritable équivalent du plomb; qu'en outre, il m'a été difficile d'éviter toute perte lors de

l'évaporation du liquide où la précipitation avait eu lieu, liquide qui renferme un peu de sulfate de plomb dissous à la faveur des acides libres.

Ensuite il est fort possible que le fluorure de plomb, comme le fluorure de barium, ait retenu dans sa masse quelques traces d'acide fluorhydrique, qu'il n'abandonnerait pas, même à la chaleur rouge; car il est à remarquer que le fluorure de plomb que j'ai analysé, chauffé au rouge au contact de l'air, rougissait constamment un papier de tournesol que l'on plaçait au-dessus du creuset.

En résumé, je dirai que mes expériences me semblent parfaitement établir que l'équivalent du fluor est 237,50, c'est-à-dire 19; et, comme je l'ai fait entrevoir tout à l'heure, j'y trouve la confirmation de l'opinion qui m'a porté à rejeter depuis longtemps l'hypothèse d'Ampère, hypothèse généralement admise dans la science, et qui consiste à considérer le fluor comme l'analogue du chlore, du brome et de l'iode. Toutes les recherches que j'ai entreprises sur ce sujet important, m'inclinent à penser que le fluor forme à lui seul une classe à part. Néanmoins, s'il fallait le rapprocher de quelques corps simples, je n'hésiterais pas à le placer à côté de l'oxygène, du soufre, etc., c'est-à-dire de la série de corps simples dont les équivalents sont des multiples en nombres entiers de l'équivalent de l'hydrogène. Par mes prochaines expériences, j'espère arriver à confirmer entièrement cette manière de voir.

J'ai dit plus haut que j'avais eu soin de déterminer par des expériences, jusqu'à quel point l'absorption de l'humidité atmosphérique, par les corps soumis à l'analyse et par les résidus de leur transformation, pouvait influer sur les résultats.

Comme je l'ai dit encore, j'avais pensé que ces causes d'erreur tendaient à se neutraliser réciproquement. Ainsi, pesant d[illegible] 1 gramme de fluorure de calcium, je pouvais av[illegible] 1 gramme; mais pesant de même le

sulfate de chaux formé, le nombre obtenu tendait à être trop élevé, par la même cause.

Pour vérification, j'ai adapté un bouchon à robinet à un large tube fermé par un bout. Le robinet était mis en communication, d'autre part, avec un tube à chlorure de calcium, qui était adapté lui-même à la machine pneumatique. On chauffait assez fortement le tube, puis on y faisait le vide; on y laissait ensuite rentrer l'air, qui se desséchait en passant sur le chlorure. Cette opération était répétée trois fois; on laissait ensuite refroidir le tube, puis on fermait le robinet, que l'on détachait ensuite de l'appareil. On prenait le poids du tube plein d'air sec; d'autre part, on pesait dans un très-petit creuset de platine pouvant entrer dans le tube, 1 gramme de fluorure de calcium, en suivant les prescriptions indiquées dans les analyses; puis on déterminait le poids du creuset renfermant le fluorure. Cela fait, le creuset était introduit dans le tube; on ouvrait le robinet et on l'adaptait au tube à chlorure; on faisait trois fois le vide, en chauffant chaque fois l'extrémité du tube où se trouvait le creuset : l'appareil étant refroidi, on fermait le robinet, et l'on en prenait le poids. Si le fluorure avait absorbé quelque humidité dans la pesée, la somme du poids du tube plein d'air sec, et du creuset renfermant 1 gramme de fluorure pesé dans l'air, devait être plus forte que le poids du tube plein d'air sec renfermant le creuset et le fluorure.

Or, dans deux expériences exécutées par une journée assez humide, je n'ai pas obtenu de différences appréciables, avec une balance qui accusait nettement le demi-milligramme.

La même expérience a été répétée avec le sulfate de chaux anhydre; elle a démontré que 1 gramme de ce corps peut, dans les circonstances où j'étais placé, absorber en maximum, et dans les cas les plus défavorables, $1^{mill}$,3 d'eau à l'air.

venus à un certain degré d'énergie, ils ne se neutralisaient l'un l'autre par l'effet de différentes circonstances. En d'autres termes, arrivées à une certaine limite de tension qui varie avec l'état de l'atmosphère et de la surface du sol, les deux électricités ne peuvent la dépasser, et se recomposent ou se neutralisent par tout ce qui excède cette limite. Cette neutralisation se fait de deux manières : d'une manière normale ou constante, et d'une manière irrégulière et accidentelle.

Ce second mode se présente sous des formes très-variées; c'est quelquefois la simple humidité de l'air, et encore mieux la pluie ou la neige, qui rétablissent l'équilibre électrique entre la terre et l'atmosphère; dans quelques cas, des trombes manifestent, sous une forme énergique, l'action mutuelle des deux électricités qui tendent à s'unir. Quelquefois les vents, en mélangeant l'air en contact avec la surface de la terre, et négatif comme elle, avec l'air positif des régions plus élevées, donnent naissance aux éclairs de chaleur, ou bien à des orages, lorsqu'il y a en même temps formation de nuages et condensation des vapeurs aqueuses par l'effet de l'humidité et de la température différente des couches d'air qui se mélangent. L'attraction des nuages par les montagnes, les phénomènes lumineux qui se manifestent à l'extrémité des pointes élevées, sont dus également à la même cause. Mais je ne m'arrête pas davantage sur toutes ces conséquences naturelles et faciles à comprendre, de la théorie que je développe : je me borne à une seule remarque, c'est qu'il faut avoir égard, dans les observations d'électricité atmosphérique, à ce que l'intensité des signes électriques perçus n'est point toujours une preuve de l'intensité de l'électricité elle-même; car l'humidité de l'atmosphère, en favorisant la propagation de l'électricité des couches supérieures, peut, comme on le voit souve [illegible] er, donner naissance à des manifestations élec [illegible] ergiques, lors même que la cause

qui les produit n'est pas très-puissante. On voit souvent l'inverse en été.

Je passe au mode régulier et normal de neutralisation des deux électricités; j'avais déjà soupçonné l'existence de ce mode dans ma Notice de 1836, mais je ne l'avais pas indiquée d'une manière expresse, manquant alors d'une donnée que la science possède maintenant, savoir, la parfaite conductibilité du globe terrestre, que l'emploi du télégraphe électrique a fait connaître.

Pour faire bien comprendre comment je conçois ce mode de neutralisation, je partage l'atmosphère en couches annulaires parallèles à l'équateur; l'électricité positive, accumulée à la partie extérieure de la couche, ne pourra dépasser un certain degré de tension sans venir à travers l'air raréfié et plus ou moins humide, jusqu'aux régions polaires, où, trouvant une atmosphère saturée d'humidité, elle se réunira facilement avec l'électricité négative accumulée sur la terre. Voilà donc le circuit formé; chaque couche annulaire de l'atmosphère donne naissance à un courant qui chemine dans les hautes régions, de la partie supérieure de la couche vers le pôle, redescend vers la terre à travers l'atmosphère ambiante des pôles, et revient, par la surface du globe, du pôle à la partie inférieure de la couche de laquelle il est parti. Ces courants seront donc d'autant plus nombreux et plus concentrés, qu'on se rapprochera davantage du pôle; et, comme ils vont tous dans le même sens, c'est-à-dire du sud au nord dans la partie supérieure de l'atmosphère, et du nord au sud sur la surface de la terre, leur effet deviendra plus sensible à mesure que l'on s'éloignera de l'équateur pour se rapprocher du pôle. Mais, comme les courants produits par les couches équatoriales sont individuellement plus forts que ceux qui proviennent des couches plus septentrionales, la différence, quoique réelle, sera pourtant moins grande qu'on aurait pu le croire. Ce qui se passe dans notre hémisphère boréal doit

ce qui précède, que des causes perturbatrices de la direction de l'aiguille aimantée, et nullement de la cause de cette direction elle-même, c'est-à-dire du magnétisme terrestre, cause que je ne crois pas du tout être de même nature, mais sur laquelle je ne me prononce point dans ce moment. Je me contente de considérer le globe terrestre comme un gros aimant sphérique, et j'étudie les causes extérieures qui peuvent modifier la direction qu'il tend à imprimer, en sa qualité d'aimant, aux aiguilles aimantées.

Qu'est-ce que l'aurore boréale dans la théorie que je viens d'exposer? C'est l'effet lumineux des courants électriques se dirigeant dans les hautes régions de l'atmosphère vers le pôle boréal; effet dû à la réunion de certaines circonstances qui ne se présentent ni toujours de la même manière, ni dans toutes les saisons de l'année.

Il est maintenant bien prouvé que l'aurore boréale est un phénomène atmosphérique, comme vous l'avez soupçonné depuis longtemps La dénomination d'*orage magnétique*, sous laquelle M. de Humboldt la désigne dans son *Cosmos*, impute bien la même idée, que confirment du reste les détails intéressants qu'il donne sur ce météore. Les observations de Parry, de Franklin, et surtout celles si nombreuses et si bien faites de MM. Bravais et Lottin, sont également tout à fait favorables à cette opinion, qui résultait également des observations de M. Biot aux îles Shetland.

Ce point admis, voici comment je rends compte de la production de l'aurore boréale. Quand le soleil, ayant passé dans l'hémisphère austral, ne réchauffe plus autant notre hémisphère, les vapeurs aqueuses qui se sont accumulées pendant l'été dans cette partie de l'atmosphère commencent à se condenser; l'espèce de calotte humide qui enveloppe les régions polaires s'étend toujours davantage et facilite [illegible] nt de l'électricité accumulée dans les parties s[illegible] l'air. Mais dans ces hautes régions,

et à cette époque de l'année surtout, les vapeurs aqueuses doivent passer le plus souvent à l'état de petites particules de glace ou de neige flottantes dans l'air, telles que celles qui donnent naissance aux halos; elles forment comme une espèce de brume demi-transparente. Or ces brouillards demi-glacés conduisent l'électricité jusqu'à la surface de la terre près du pôle, et sont en même temps illuminés par ces courants ou décharges électriques. En effet, tous les observateurs s'accordent à reconnaître que l'aurore boréale est toujours précédée d'une brume qui s'élève du pôle, et dont les bords, moins denses que le reste, se colorent les premiers. Aussi est-elle très-fréquente près du pôle dans les mois d'hiver, et surtout dans ceux où il y a beaucoup de vapeurs dans l'air. Pour qu'elle soit visible à de grandes distances du pôle, il faut, ce qui doit se présenter très-rarement, que ces nuages, composés de particules glacées, se prolongent, d'une manière presque continue, des régions polaires jusqu'à des latitudes passablement méridionales. Ce sont ces mêmes nuages qui, lorsqu'ils sont partiels, ce qui arrive alors fréquemment, produisent les halos.

Or, c'est une circonstance assez remarquable que l'analogie signalée par presque tous les observateurs entre les brumes qui accompagnent l'aurore boréale et celles qui produisent les halos. Il est facile de vérifier par l'expérience directe l'identité qui existe entre la lumière de l'aurore boréale et celle qu'on obtient en faisant passer une suite de décharges électriques dans de l'air raréfié qui renferme beaucoup de vapeurs aqueuses, et plus particulièrement à travers une couche de neige très-mince, ou une légère couche de givre exposée contre du verre. Je me suis même assuré que de l'air très-raréfié, mais parfaitement sec, donne de très-faibles lueurs, et que dans l'expérience du tube vide d'air c'est essentiellement l'humidité adhérente aux parois intérieures du tube, qui, en conduisant les décharges élec-

triques, donne naissance aux effets lumineux. On conçoit que les décharges électriques, transmises par cette espèce de réseau de glace, doivent, en se concentrant vers le pôle, y déterminer une lumière beaucoup plus vive que celle qu'elles développent quand elles se répartissent sur une plus grande étendue.

Mais pourquoi est-ce le pôle magnétique et non le pôle terrestre qui paraît être la cause du phénomène? Voici ma réponse : Qu'on place le pôle d'un fort électro-aimant au-dessous d'une grande surface de mercure; qu'on fasse communiquer cette surface avec le pôle négatif d'une forte pile; qu'on approche d'elle la pointe d'un morceau de charbon communiquant avec le pôle positif de la pile, aussitôt l'arc voltaïque se forme, et l'on voit le mercure s'agiter au-dessus de l'électro-aimant; où que celui-ci soit placé, des courants lumineux tourner autour de ce pôle, et projeter de temps à autre des rayons très-brillants. Il y a toujours également, comme dans l'aurore boréale, une partie obscure en forme de point circulaire au-dessus du pôle de l'aimant; cet effet particulier cesse sans que la lumière voltaïque soit interrompue quand l'électro-aimant cesse d'être aimanté. Avec un courant continu d'électricité ordinaire arrivant au pôle d'un puissant électro-aimant dans de l'air raréfié et humide, on obtient des effets lumineux encore plus semblables en apparence à ceux de l'aurore boréale.

Ces phénomènes sont le résultat de l'action des aimants sur les courants. Or il doit en être de même de l'action du pôle magnétique de la terre; la neutralisation des deux électricités a lieu probablement sur une assez grande étendue des régions polaires, mais l'action du pôle magnétique détermine les brumes conductrices à tournoyer autour de lui, en projetant ces rayons brillants qui, par un effet de perspective, nous semblent former la couronne de l'aurore. L'odeur sulfureuse et le bruit que l'on prétend accompagner quelquefois l'aurore ne seraient point inexplicables;

car cette odeur serait due, comme celle qui accompagne la foudre, à cette modification que le passage des décharges électriques imprime à l'oxygène de l'air, et que M. Schonbein a nommé *ozone;* et quant au bruit, il serait analogue à celui que produit, ainsi que je l'ai montré, l'arc voltaïque quand il est sous l'influence d'un aimant très-rapproché. S'il a lieu rarement dans le cas de l'aurore, c'est qu'il est très-rare que l'arc lumineux soit suffisamment rapproché de la terre, et par conséquent du pôle. Mais, du reste, la description qu'ont donnée de ce bruit ceux qui l'ont entendu, est parfaitement identique à celle que j'avais donnée, sans me douter de l'analogie, du bruit que fait entendre l'arc voltaïque dans l'action du magnétisme.

Les perturbations magnétiques qui accompagnent constamment l'apparition d'une aurore boréale sont maintenant faciles à expliquer. Cette réunion accidentelle d'une plus forte proportion des électricités accumulées doit déranger l'action normale du courant régulier; quant au sens de la perturbation, il dépendra de la partie du courant qui agira sur l'aiguille, et par conséquent de circonstances impossibles à prévoir d'avance, puisqu'elles tiennent à l'étendue du phénomène et à la position de l'aiguille par rapport à lui. En effet, suivant que le plan horizontal dans lequel se meut l'aiguille de déclinaison possède au-dessus ou au-dessous de la région où a lieu la plus grande activité du phénomène, ce sera ou le courant qui chemine sur la terre, ou celui qui chemine dans l'air (courants qui vont en sens contraire) qui agira sur l'aiguille; pendant même la durée de la même aurore, ce pourra être tantôt l'un, tantôt l'autre de ces deux courants qui agissent. Les sens variables dans lesquels l'aiguille est déviée pendant une aurore boréale se concilient très-bien avec cette explication, du moins autant que j'ai pu en juger d'après les différentes observations rapportées dans les *Annales de Chimie* et dans divers

voyages scientifiques. L'effet remarquable que M. Matteucci a observé dans les appareils du télégraphe électrique placé entre Ravenne et Pise, pendant la magnifique aurore du 17 novembre dernier, démontre bien l'existence d'un courant circulant sur la surface de la terre, et qui, remontant le fil du télégraphe, est passé en partie par ce meilleur conducteur. Les sons que rendent des longs fils de fer tendus dans la direction du nord au sud dans certaines circonstances météorologiques, sont bien une preuve qu'ils sont traversés par un courant qui est probablement une dérivation des courants qui circulent sur la surface de la terre du nord au sud dans notre hémisphère.

Il y aurait un grand intérêt à ce qu'on profitât des fils télégraphiques qui se trouvent avoir une direction plus ou moins rapprochée de celle de l'aiguille de déclinaison pour y faire, quand on ne s'en sert pas pour l'usage auquel ils sont destinés, quelques observations de nature à percevoir et à mesurer les courants électriques qui, probablement, les traversent; ce serait facile en complétant la communication de ces fils avec le sol à l'une de leurs extrémités, au moyen d'un galvanomètre multiplicateur. La comparaison des résultats qu'on obtiendrait ainsi avec ceux que fournirait l'observation simultanée des variations diurnes de l'aiguille, présenterait certainement beaucoup d'intérêt, et pourrait conduire à des conséquences météorologiques d'une nature remarquable.

Je ne puis terminer cet extrait sans rappeler que M. Arago avait déjà signalé, en 1820, peu de temps après la découverte d'OErsted, la possibilité d'agir sur l'arc voltaïque par cet aimant, et l'analogie qui pourrait en résulter entre ce phénomène et celui de l'aurore boréale.

---

# MÉMOIRE SUR LE LIGNEUX DE LA CANNE CRÉOLE CULTIVÉE A LA HAVANE;

Par M. CASASECA,

Membre correspondant de l'Académie des Sciences de Bavière, Directeur de l'Institut des recherches chimiques applicables à l'agriculture de la Havane (1).

Pour faire l'analyse de la canne à sucre, les chimistes dessèchent d'une manière convenable la canne fraîche pesée d'avance, afin d'obtenir, par la perte de poids de la canne desséchée, la quantité d'eau qu'elle contenait à l'état frais; puis ils traitent le résidu sec par l'eau bouillante pour l'épuiser de toute matière soluble : desséchant alors le résidu ainsi épuisé, les chimistes le pèsent quand il est complétement sec, et son poids, déduit de celui de la canne desséchée, fournit la quantité de sucre et de matières solubles contenues dans la canne. Quant au dernier résidu sec, il a été considéré tout simplement comme du ligneux qui forme la charpente du végétal, et c'est à ce titre qu'il figure dans les analyses publiées jusqu'à ce jour, par MM. Avequin, Peligot, Plagne, Dupuy, l'auteur de ce Mémoire, et tout dernièrement M. Mac Culloh.

J'ai cru, cependant, que nous pourrions bien nous être trompés, puisque nous n'avions pas brûlé et inciné convenablement le dernier résidu, pour savoir si ce n'était que du ligneux pur ou s'il contenait encore des principes minéraux, tels que des silicates ou autres sels insolubles Et cependant c'était une recherche d'autant plus importante, qu'il ne s'agit pas d'une question purement scientifique, sinon dans laquelle se trouve fortement intéressée l'agriculture, puisque c'est seulement par la connaissance exacte des subtances minérales contenues dans les terres

(1) Cette institution a été créée nouvellement par le conseil colonial (*Junta de Fomento*) de la colonie.

que l'on cultive et absorbées par la plante, que l'on peut parvenir à la détermination des meilleurs engrais pour la culture de la canne à sucre.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

500 grammes de canne créole fraîche m'ont fourni par leur dessiccation, faite avec le plus grand soin dans une étuve, un résidu bien sec qui pesait.................... 115 grammes.

Ce qui fait 23 pour 100.

Ce résidu épuisé par l'eau bouillante de toute matière soluble, puis desséché de nouveau, n'a plus pesé en cet état que 54 gr.
Ce qui fait 10,80 p. 100, disons plutôt 11 p. 100 de ligneux.

La canne à sucre créole que j'ai examinée les 5, 6, 7 et 8 décembre se composait donc sur 100 parties :

| | |
|---|---|
| Eau......................... | 77 |
| Sucre et matières solubles....... | 12 |
| Ligneux..................... | 11 |
| | 100 |

Il devenait curieux, avant de procéder à l'examen du ligneux, de comparer cette composition de la canne à sucre créole avec celle de la même canne pelée. Et ce n'était pas moins intéressant d'établir la comparaison entre elles et avec celle de l'écorce, ce qui, selon moi, n'a pas été tenté jusqu'à présent.

J'entrepris donc ce travail ainsi que l'examen chimique des cendres insolubles de la canne, et je les poursuivis jusqu'au 15 de ce mois.

500 grammes de canne pelée laissèrent pour résidu de leur dessiccation 111 grammes.

| | |
|---|---|
| Ce résidu épuisé de toute matière soluble et bien sec, pesait..................... | 30 grammes, |
| Ce qui fait une différence de............. | 81 grammes, qui |
| correspc[illegible]re et autres mat. solubles. | 111 |

*Composition de la canne fraîche pelée (canne créole).*

Sur 100 parties :

| | |
|---|---|
| Eau | 77,8 |
| Sucre et autres matières solubles | 16,2 |
| Ligneux | 6,0 |
| | 100,0 |

Ceci prouve jusqu'à l'évidence que la quantité de sucre y est plus forte d'un tiers que dans la même canne non pelée; que celle de l'eau y est un peu plus forte, *et que celle du ligneux est presque la moitié;* résultat inattendu et de la plus haute importance, à mon avis, qui devra appeler l'attention des planteurs, et plus particulièrement celle des mécaniciens qui s'occupent d'inventions utiles à l'industrie sucrière.

| | |
|---|---|
| 500 grammes d'écorce de la même canne m'ont fourni, par leur dessiccation à l'étuve, un résidu bien sec qui pesait | 152,5 |
| L'eau se trouve donc représentée par | 347,5 |
| | 500,0 |

| | |
|---|---|
| Le résidu épuisé par l'eau bouillante, puis desséché, pesa | 95,0 gr |
| La différence correspondante au sucre et autres matières solubles pesait | 57,5 |
| | 152,5 |

*Composition de l'écorce de la canne à sucre créole.*

Sur 100 parties :

| | |
|---|---|
| Eau | 69,5 |
| Sucre et matières solubles | 11,5 |
| Ligneux | 19,0 |
| | 100,0 |

Peut-être sera-t-on surpris de voir presque la même quantité de sucre et matières solubles dans la canne non

pelée que dans son écorce fraîche. Ceci tient à ce que l'écorce contenait seulement 69,5 d'eau, et la canne sans être pelée en contenait 77, ce qui correspond à un peu plus de $\frac{1}{10}$ en sus; et cette différence en faveur de l'écorce augmente la quantité des deux autres facteurs, sucre et ligneux, bien qu'en diverses proportions que dans la canne non pelée.

Pour comparer la richesse saccharine de deux cannes à sucre distinctes ou de deux parties différentes d'une même canne, il faut comparer les deux cannes desséchées, afin d'éliminer le facteur variable en elles, qui est l'eau. C'est ainsi que 23 parties de canne complétement desséchée, provenant de 100 parties de canne fraîche créole, contenaient 12 parties de sucre et 11 parties de ligneux, d'après l'analyse que je viens de faire, tandis qu'à 23 parties d'écorce complétement desséchée, il ne correspond que 8,61 de sucre, qui est à peu près un tiers de moins, d'après mon analyse de l'écorce.

Quant à la canne fraîche pelée, l'avantage qu'elle offre sur celle *non pelée* consiste bien moins dans l'augmentation d'un tiers de sucre, que dans la réduction du ligneux à la moitié et dans la différente dureté de ce ligneux, comme nous aurons occasion de le voir.

Ce qui démontre l'exactitude des résultats obtenus, c'est le calcul suivant :

800 grammes de canne *non pelée* m'ont fourni 500 grammes de *canne pelée* et 300 d'écorce. La canne pelée me donna, d'après ce qui a été dit, 30 grammes de ligneux. Les 300 grammes d'écorce se sont réduits à 57 de ligneux, ce qui correspond exactement à la troisième analyse. La somme totale de ligneux est de 87 sur 800 de canne primitive à l'état frais, ce qui correspond à 10,87 pour 100; et comme mon analyse directe de la canne, sans être pelée, m'a donné 10,80, on voit clairement qu'il est difficile, [illegible]ime, d'arriver à plus d'exactitude.

Il résulte, d'ailleurs, que si dans 23 parties de résidu sec obtenu de 100 parties de canne fraîche créole, sans être pelée, j'ai eu par expérience directe, 11 parties de ligneux dans ce mois de décembre 1848, dans 34,1 de résidu sec, que me fournit la même espèce de canne en juin 1841, j'aurais dû trouver 16,3; eh bien, l'analyse directe que je fis alors, et dont les résultats ont déjà été publiés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 1844, me donna le nombre 16,4.

On voit donc qu'il ne peut pas exister un plus parfait accord entre ces deux travaux, bien qu'ils aient été exécutés à des époques assez éloignées et avec des balances différentes. La seule variation observée consiste en ce que la canne créole, examinée en 1841, contenait moins d'eau 65,9, et à présent 77.

Le rapprochement entre ces deux analyses prouve aussi qu'il existe toujours dans la canne propre à être passée au moulin, un rapport constant entre le ligneux et le sucre, et que le seul facteur variable est l'eau; en sorte que toutes les variations que l'on remarque dans la canne fraîche dépendent uniquement de la plus forte ou moindre proportion d'eau contenue dans la canne, suivant qu'il y a eu plus ou moins d'absorption d'eau par l'effet de la nature des terrains et des pluies; de telle façon, que dans une même quantité de canne desséchée d'une même espèce, il y aura toujours une même quantité de sucre et de ligneux: le rapport entre ces deux matières variera dans les diverses cannes à sucre, mais il sera constant dans chacune d'elles; c'est du moins ce que prouvent les résultats obtenus avec la canne à sucre créole, et il faut espérer que celles d'Otaïti, rubanées et cristallines, viendront confirmer ce fait remarquable pour lui assigner un rang parmi les vérités acquises à la science.

Il y a même plus : si nous comparons les résultats dont il vient d'être fait mention, avec ceux qu'obtint ici même

M. Mac Culloh, dans l'habitation connue sous la dénomination de Saratoga (*Ingenio Saratoga*), d'après le Rapport officiel fait au Sénat des États-Unis et publié en 1847, nous verrons à la page 32, que 100 *parties de canne créole* lui fournirent 29,5 de résidu sec, lesquelles, d'après ses explications et en faisant le calcul du vésou correspondant aux 70,5 d'eau, dans la supposition qu'il contenait 18 pour 100 de sucre, donnent 15,47 de sucre; disons plutôt 15,5, et, par conséquent, 14 de ligneux.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux que j'obtins en 1841 et ceux que je publie aujourd'hui; car, si 23 parties de canne créole desséchée m'ont fourni 11 parties de ligneux, à 29,5 doivent correspondre 14,1. En effet, 23 : 11 :: 29,5 : 14,1; or, la différence de $\frac{1}{10}$ de partie sur 100 de canne, ou soit 1 *partie sur* 1000 entre les résultats de nos deux analyses, est insignifiante et confirme mon assertion, que *dans une même espèce de canne à sucre propre à être passée au moulin, ou convenablement âgée, il y a toujours un rapport constant entre le sucre et le ligneux, et, par conséquent, une quantité fixe de sucre dans une quantité déterminée de canne parfaitement sèche.*

Une fois ce fait bien avéré dans la canne créole, j'examinai le ligneux épuisé par l'eau bouillante de toute matière soluble.

Je fis la combustion des 30 grammes de ligneux de la canne pelée dans une capsule en platine, chauffée sur une lampe à esprit-de-vin et à double courant d'air; et comme il restait encore quelques particules de charbon dans les cendres, je les incinérai de nouveau dans un creuset de platine sur une éolypile verticale dont la flamme le rougissait à merveille : j'obtins alors une cendre d'un blanc grisâtre. Cette cendre pesait $0^{gr},805$, et comme elle provenait de 500 grammes de canne fraîche pelée, il corres-

pond à 1,6 de cendres insolubles dans l'eau pour 1000 parties de cette canne.

Le même traitement fait sur les 57 grammes de ligneux, provenant des 300 grammes d'écorce fraîche de la même canne, me fournit $0^{gr},685$ de cendres insolubles, dont le tiers est $0^{gr},228$ pour 100 d'écorce, ou soit 2,28 sur 1000 parties d'écorce fraîche de canne à sucre créole.

Additionnant les deux résultats obtenus, nous aurons $0^{gr},805 + 0^{gr},685 = 1^{gr},490$ pour les 800 grammes de la canne primitive non pelée, ce qui correspond à 1,86 de cendres insolubles sur 1000 parties de la même canne; et comme les sels solubles n'y figurent que pour 1,4 sur 1000, d'après mon analyse de juin 1841, il est clair que *la quantité de sels insolubles de la canne créole est plus forte que celle des sels solubles*.

Le rapport entre les quantités de sels insolubles de la canne pelée et de l'écorce, à parties égales de l'une et de l'autre, est de 1 : 1,4.

L'examen chimique des cendres insolubles obtenues m'a démontré que celles de la canne pelée se composent de silicate de chaux avec des traces de fer et de manganèse, tandis que celles de l'écorce contiennent, avec le silicate de chaux, beaucoup de silicate de fer; c'est pourquoi elles sont d'un gris foncé. Leur composition est la suivante.

*Composition des cendres insolubles de la canne à sucre créole pelée.*

Sur 100 parties :

| | |
|---|---|
| Silice que l'on obtient cristallisée en prismes bien visibles au moyen du microscope de Codington...... | 68,57 |
| Chaux avec des traces de fer et de manganèse.... ... | 31,43 |
| | 100,00 |

*Composition des cendres insolubles de l'écorce.*

Sur 100 parties :

| | |
|---|---|
| Silice, avec beaucoup de silicate de fer et une petite quantité de silicate de manganèse............... | 68,90 |
| Chaux avec du fer et du manganèse............. | 31,10 |
| | 100,00 |

La silice a été obtenue en traitant les cendres à froid par de l'eau aiguisée d'acide nitrique pur, moyennant une digestion de cinq à six heures. On a dissous ainsi toute la chaux avec un peu de fer et de manganèse; et la silice est restée presque pure et cristallisée en prismes quand elle provenait de la canne pelée, et moins bien cristallisée et impure quand elle était extraite de l'écorce.

Il est probable que le silicate de chaux soit entré dans la canne à sucre à l'état de silicate de potasse, et que, plus tard, du sulfate de chaux venant à s'introduire dans le végétal, il y aura eu double décomposition : le sulfate de potasse formé sera passé alors dans le vésou, et le ligneux se sera approprié le silicate de chaux. Ce phénomène, rentrant dans celui des doubles décompositions des sels solubles pouvant former un sel insoluble, a bien moins droit de nous étonner que celui de la décomposition réciproque du sel marin et du sulfate de chaux, formant deux sels encore plus solubles, *sulfate de soude* et *chlorure de calcium*, phénomène qui s'observe dans les plantes marines, et qui ne saurait avoir d'autre explication que la puissante force vitale des plantes qui détermine la formation du corps nécessaire au développement du végétal aux dépens des éléments qu'on lui présente, et c'est ainsi que la plante marine met à profit le soufre et l'alcali du sulfate de soude, et repousse, par ses racines, le chlorure de calcium, dont elle n'a

Qua ion du silicate de chaux par le li-

gneux, nous devons considérer que ce sel entre dans la formation de la charpente du végétal à la manière du phosphate de chaux, mêlé d'un peu de phosphate de magnésie, qui fait partie des os des animaux, et, combiné avec le carbonate de la même base, constitue la partie dure et résistante de leur squelette.

La silice ne se trouve pas mentionnée dans le premier Mémoire de M. Peligot, mais elle compte au nombre des principes minéraux du vésou dans le Rapport fait par cet habile chimiste à M. le ministre de la Marine; et il est hors de doute que, quand on examinera avec soin les sels du vésou, ce qui, jusqu'à présent, n'a été fait par aucun chimiste, on y trouvera du silicate de potasse ou de soude.

On est donc en droit de conclure de tout ce qui vient d'être exposé, qu'il y a réellement une différence considérable entre la canne à sucre *pelée* et *non pelée,* non-seulement par la plus grande quantité de sucre à poids égal, mais encore parce que la première ne renferme que la moitié du ligneux de la seconde, et que son ligneux est plus flexible et moins dur, parce qu'il ne contient que du silicate de chaux; tandis que celui de la seconde renferme grande quantité de silicate de fer, qui lui donne de la consistance. Et certes ce n'est pas là un résultat du hasard, car ce n'est pas au hasard que sont dues les merveille de la création! On comprend, en effet, que destinant l'écorce à donner de la consistance à la plante, pour qu'elle se soutienne sur le sol, non moins qu'à la préserver de l'injure de l'air, dont l'oxygène détruirait le précieux jus sucré qu'elle renferme, l'Être suprême, dans sa haute sagesse, ait placé dans le ligneux de la canne à sucre une matière aussi dure que le silicate de fer, qui est la cause de la résistance qu'oppose à son incinération le charbon que fournit l'écorce quand on la brûle.

Si l'on pouvait donc peler la canne à sucre, il s'ensui-

vrait des avantages immenses dans la fabrication du sucre, même par le système usuel des moulins, parce que le roulement serait incomparablement plus facile, le vésou plus clair et limpide, et qu'on obtiendrait d'une même quantité de liquide plus de sucre, parce qu'il serait réellement plus sucré, et qu'il y aurait moins de perte dans la défécation et dans les opérations subséquentes. Cette augmentation compenserait assurément la faible perte du sucre qui resterait dans l'écorce et dans la bagasse de la canne pelée, quoique je présume que, *si elle était bien pelée,* la perte ne dépasserait point le tiers du sucre total contenu dans la canne primitive, qui est à peu près ce qui reste dans la bagasse par le système ordinaire, sans compter que cette perte de sucre n'est pas de celles que l'on doive regretter, puisque l'écorce est si dure, que je pense qu'on en retirerait très-peu de vésou par la pression dans les moulins. Ce sera, au surplus, le sujet d'une nouvelle étude pour savoir au juste s'il y aurait réellement une perte dans la quantité de vésou obtenu, bien qu'à priori je crois que si toutefois il y en a une, elle devra être bien faible.

Mais si les avantages de la canne pelée étaient grands dans le système des moulins actuels, combien plus considérables ne le seraient-ils pas par la méthode de la macération, là où il y aurait de l'eau en abondance (1)? Couper la canne en tranches et la dessécher, serait alors chose bien plus facile

---

(1) Je profite de cette occasion pour discuter une objection faite à mon premier Mémoire sur la canne à sucre créole dans le sein de l'Académie des Sciences. On dit alors (mars 1844) que la quantité d'eau que j'avais calculée pour la macération de la canne à sucre semblait exagérée; car de même que dans la fabrication du salpêtre on emploie une dissolution déjà chargée de nitrate de chaux et de magnésie pour en dissoudre de nouvelles quantités, l'on pourrait employer le vésou pour dissoudre le sucre de la canne desséchée.

Mais MM. Pelouze et Boussingault, membres de la Commission, auraient pu rép[illegible] ne s'agit pas ici de substances minérales sinon de matières org[illegible]t bien différent :

1°. Le vés[illegible]cre de la canne desséchée beaucoup plus

tandis que, dans le système actuel de macération de la canne, il ne reste pas de bagasse, parce qu'on broie le ligneux et on l'inutilise. Il y aurait donc un très-grand intérêt à imaginer une machine propre à décortiquer la canne à sucre, et je ne pense pas que l'invention d'une semblable machine soit impossible.

## MÉMOIRE SUR LES COMBINAISONS DU PLATINE AVEC LA NICOTINE;

PAR M. RAEWSKY.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 11 décembre 1848.)

Dans le Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie il y a quelque temps sur les sels anilicoplatiniques, j'ai confirmé par des expériences directes l'analogie qui existe entre l'ammoniaque et l'aniline. Dès lors il était curieux de savoir comment se comportent d'autres alcalis organiques avec le protochlorure de platine, s'ils sont capables de donner naissance à des composés analogues aux sels de MM. Magnus et Reiset. C'est dans ce but que j'ai entrepris des recherches qui font l'objet de ce Mémoire.

Quand on ajoute peu à peu de la nicotine dans une dissolution tiède et acide du protochlorure de platine, en ayant soin de refroidir la masse qui s'échauffe dans cette réaction, et de l'agiter avec une baguette de verre, on ne tarde pas à apercevoir la formation d'un sel orangé cristallin, qui n'est autre chose qu'une combinaison de platine avec la nicotine. Le dépôt de ce sel s'augmente par l'agitation de la masse liquide; il ne faut donc pas perdre de vue cette condition, qui fait éviter l'emploi inutile d'un très-grand excès de nicotine. Le précipité cristallin, obtenu comme nous venons de le dire, est recueilli sur un filtre ... lavé à l'eau froide. L'eau mère, séparée du précipit... concentration convenable, donne par le refro... l cristallisant en prismes droits,

d'une couleur rouge. On obtient le même sel rouge, mais en cristaux plus grands et plus réguliers, en dissolvant le sel orangé formé dans l'eau mère, et faisant cristalliser la dissolution dans le vide sous la machine pneumatique.

Le sel orangé est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude à la température de l'ébullition, d'où il se dépose, par le refroidissement, à l'état cristallisé; il est soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui le distingue déjà de la série des sels à base d'ammoniaque et d'aniline et qui sont insolubles, soluble dans l'acide nitrique et dans la nicotine; avec cette dernière, il donne une dissolution rouge foncé, miscible à l'eau, sans résidu. Sous la machine pneumatique, cette dissolution aqueuse se transforme en masse épaisse, gluante, très-déliquescente à l'air, soluble dans presque tous les véhicules, ainsi par exemple dans l'eau, les acides chlorhydrique et nitrique, l'alcool et l'éther; mais toutes les tentatives faites pour obtenir ce sel à l'état cristallisé sont restées infructueuses : le dissolvant s'en va par l'évaporation, de sorte qu'en définitive il ne reste qu'une masse gluante, semblable par ses propriétés physiques à la mélasse. Sous l'influence de l'acide sulfurique et à froid, le sel orangé blanchit; à chaud, il se carbonise, dégage l'acide sulfureux, et laisse un résidu noir de platine; la potasse caustique détermine le dégagement de nicotine; l'alcool et l'éther sont sans action; chauffé sur une lame de platine, le sel orangé se boursoufle, dégage l'hydrochlorate de nicotine, ensuite brûle comme de l'amadou, et laisse comme résidu final de la calcination, un dépôt de platine métallique. Les dissolutions du sel orangé dans les acides chlorhydrique et nitrique, faites à chaud, déposent à la longue des sels cristallisables.

Pour déduire la composition du sel orangé, on a fait l'analyse de trois échantillons différents : 1° d'un sel obtenu directement, c'est-à-dire en ajoutant la nicotine dans une dissolution du protochlorure de platine et lavant le

précipité à l'eau froide; 2° en dissolvant le sel précédent dans l'eau à la température de l'ébullition, et en abandonnant ensuite la dissolution aqueuse au refroidissement; 3° enfin, d'un résidu amorphe, qui reste après le traitement du sel orangé par l'eau bouillante. Voici les résultats obtenus pour chacun de ces trois sels :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Pt. ........... | 34,1 | 34,2 | 34,0 |
| Cl............. | 35,9 | 36,0 | 36,0 |
| C.............. | 20,4 | 20,6 | 20,5 |
| H. ........... | 3,2 | 3,2 | 3,3 |
| Az. ........... | 6,4 | 6,0 | 6,2 |

ce qui conduit à la formule

$$Pt\,Cl\,C^{10}H^{7}Az,\ 2\,H\,Cl.$$

En effet, le calcul exige :

| | | |
|---|---|---|
| Pt. ...... | 1233,0 | 34,3 |
| 3 Cl...... | 1329,0 | 36,9 |
| 10 C...... | 750,0 | 20,8 |
| 9 H...... | 112,5 | 3,1 |
| Az....... | 175,0 | 4,9 |
| | 3599,5 = 1 équiv. | 100,0 |

Les acides nitrique et chlorhydrique agissent sur le sel orangé comme de simples dissolvants, sans rien changer par conséquent à la nature du composé. Leur dissolution, soit par une évaporation lente, soit sous la machine pneumatique donnent des sels cristallisables, et, sous ce dernier rapport, les cristaux fournis par la dissolution chlorhydrique sont remarquables par leur beauté et leur régularité; ce sont, en effet, des prismes à base rhombe, d'une couleur rouge orangée. La dissolution nitrique donne, au contraire, des petits cristaux jaunes. L'analyse faite sur [illegible] m'a fourni les résultats suivants :

| | Dissolut. chlorh. | Trouvé. | Dissolut. nitriq. | Calculé. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pt.... | 34,3 | | 34,0 | 34,0 | 1233,0 |
| Cl.... | 37,0 | | 36,2 | 36,9 | 1329,0 |
| C.... | 20,7 | | 20,4 | 20,8 | 750,0 |
| H.... | 3,1 | | 3,2 | 3,1 | 112,5 |
| Az... | 4,9 | | 6,2 | 4,9 | 175,0 |
| | | | | 100,0 | 3599,5 = 1 éq. |

On voit, d'après ces résultats, que les deux sels ont la même composition que le sel orangé, et qu'ils sont, par conséquent, isomères avec ce dernier.

J'ai fait voir, plus haut, que le sel orangé est soluble dans l'eau mère; en effet, si après avoir formé ce sel, on porte le tout à l'ébullition, il disparaît complétement, et l'on obtient une liqueur qui, par le refroidissement sous la machine pneumatique, dépose des cristaux prismatiques d'un sel rouge.

Ce sel rouge des eaux mères est peu soluble dans l'eau froide; dans l'eau chaude, il se dissout plus facilement; par le refroidissement, la liqueur devient laiteuse, et laisse précipiter ensuite un dépôt jaune pâle. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique à froid, ainsi qu'à chaud avec le dernier acide; la réaction à chaud est accompagnée d'un dégagement des vapeurs rutilantes. L'acide sulfurique à froid brunit le sel; à chaud, il y a formation d'un précipité brun; en même temps le dégagement d'acide sulfureux se manifeste. Calciné sur une lame de platine, le sel rouge brûle en laissant pour résidu du platine métallique; soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

| | Trouvé. | | Calculé. | |
|---|---|---|---|---|
| Pt..... | 39,3 | 39,5 | 39,7 | 1233 |
| 2 Cl..... | 27,8 | 27,9 | 28,4 | 886 |
| 10 C.... | 24,0 | 24,0 | 24,1 | 750 |
| 8 H.... | 3,2 | 3,3 | 3,1 | 100 |
| Az..... | 5,7 | 5,3 | 5,6 | 175 |
| | | | 100,0 | 3144 = 1 éq. |

Ces nombres conduisent à la formule

$$PtClC^{10}H^{7}Az,\ 2KCl.$$

En traitant le sel rouge des eaux mères par l'eau, et à chaud, on obtient une dissolution limpide qui se trouble par le refroidissement, et laisse déposer des écailles cristallines d'un sel jaune. Il faut employer une assez grande quantité d'eau pour dissoudre le sel; car, sans cette précaution, la couche superficielle prend un aspect gélatineux et devient alors moins soluble dans l'eau. L'analyse m'a fait voir qu'il n'existe aucune différence entre ce sel et le sel rouge, quant à la composition, comme on peut du reste en juger d'après les nombres obtenus :

| | | |
|---|---|---|
| Pt. ............. | 39,1 | 39,3 |
| Cl. ............. | 27,5 | 28,0 |
| C. .............. | 24,1 | » |
| H. .............. | 3,2 | » |
| Az. ............. | 6,1 | » |

C'est donc une modification isomérique du sel rouge.

## *Conclusions.*

Il résulte des expériences consignées dans ce Mémoire :

1°. Que la nicotine, en réagissant sur le protochlorure de platine, donne naissance à deux composés nouveaux, dont l'un est représenté par la formule

$$PtClC^{10}H^{7}Az,\ 2KCl \text{ (sel orangé)};$$

l'autre par la formule

$$PtClC^{10}H^{7}Az,\ HCl \text{ (sel rouge des eaux mères)};$$

2°. Que le sel orangé, suivant la nature du dissolvant employé, présente de nombreux cas d'isomérie; quant au sel rouge, on ne connaît qu'un seul composé qui lui soit isomère;

3°. Qu ... pas des analogues dans cette série

aux sels de MM. Reiset et Magnus, et que, sous ce rapport, la nicotine ne peut pas être comparée à l'ammoniaque ;

4°. Enfin, que le sel rouge trouve son analogue dans la série des sels anilicoplatiniques : c'est le sel grenat, dans lequel l'aniline est remplacée par la nicotine ; en effet, on a

$$Pt\,Cl\,C^{10}H^7Az,\ H\,Cl \text{ (sel rouge nicotique)},$$
$$Pt\,Cl\,C^{12}H^7Az,\ H\,Cl \text{ (sel grenat anilique)}.$$

J'ajouterai, en terminant, que ce travail a été fait au laboratoire de M. Pierre de Kotchoubey ; je lui témoigne ici ma plus vive reconnaissance.

## NOTE SUR LA FORMATION DE L'ACIDE VALERIQUE DANS UNE CIRCONSTANCE NOUVELLE ;

PAR M. SALVÉTAT.

Parmi les acides végétaux, l'un de ceux qui se sont présentés jusqu'à présent dans les circonstances les plus variées, est sans contredit l'acide valérique ou phocénique.

Extrait, pour la première fois, de l'huile de marsouin et des baies du *Viburnum opulus* par M. Chevreul, il fut reconnu plus tard dans le produit aqueux de la distillation de la racine de valériane. MM. Dumas et Stas l'ont obtenu en traitant par la chaux potassée l'huile de pomme de terre, qui subit la même transformation sous l'influence de la mousse de platine, d'après M. Cahours, et quand on la traite par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, comme l'a prouvé M. Balard.

L'acide pimélique, l'indigo brut, l'essence de camomille romaine (Gerhardt), le lycopodium et l'athamantine (Winckler) en donnent des quantités notables par le traitement par la potasse à des températures convenablement choisies. Il se trouve au nombre des produits de l'oxydation de certaines matières animales. Enfin, M. Balard, dans son

remarquable travail sur l'alcool amylique, suppose que certaines sécrétions, les fromages dans un état avancé d'altération, etc., renferment le même acide qui communique à la valériane ses propriétés médicales.

Cette Note fera connaître une circonstance nouvelle dans laquelle il s'est produit une grande quantité d'acide valérique, et quoique cette transformation n'ait été qu'accidentelle, elle me paraît mériter l'attention.

Vers la fin de l'année dernière, un de nos plus habiles fabricants de carthame me pria d'examiner une matière infecte qu'il avait obtenue pendant l'été dans un traitement de *safranum*. Placé dans les conditions ordinaires, il n'avait remarqué, dans la préparation qui lui avait fourni cette substance, aucune circonstance particulière, si ce n'est une élévation de température, et jamais pareil accident ne lui était arrivé. Le rendement en carthame avait notablement diminué.

La matière infecte, distillée sur de l'acide sulfurique affaibli, m'a donné un liquide huileux plus léger que l'eau, à réaction acide, que j'obtins en quantité suffisante pour l'étudier d'une manière convenable.

Condensé dans une dissolution de carbonate de soude, on l'a soumis à une nouvelle distillation pour extraire quelques produits huileux non acides, et le sel alcalin a été, après cette purification, décomposé par l'acide phosphorique et distillé de nouveau.

On obtint ainsi une huile incolore, très-fluide, à saveur acide et piquante, d'une odeur très-prononcée de valériane, bouillant à 172 degrés, s'enflammant facilement, et brûlant avec une flamme blanche et fuligineuse.

Soluble dans l'éther et l'alcool, elle ne fut pas attaquée par l'acide nitrique.

L'acide sulfurique la charbonna avec l'aide de la chaleur, et l[illegible] fut accompagnée d'un dégagement d'acide sulf[illegible]

Le chlore l'attaque en lui enlevant de l'hydrogène à l'état d'acide hydrochlorique; le produit de la réaction, purifié convenablement, était un corps chloré.

Ces caractères sont bien ceux attribués à l'acide valérique; même odeur, même saveur, même point d'ébullition, mêmes propriétés physiques et chimiques, enfin même composition élémentaire, ainsi qn'il résulte des données numériques qui suivent :

I. $0^{gr},500$ ont donné 0,437 d'eau et 1,080 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ ont donné 0,438 d'eau et 1,075 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Carbone......... | 58,90 | 58,64 |
| Hydrogène....... | 9,70 | 9,74 |
| Oxygène......... | 31,70 | 31,62 |
| | 100,00 | 100,00 |

et correspondent à la formule de l'acide valérique

$$C^{20}H^{20}O^{4}.$$

J'ai cherché à opérer directement cette curieuse transformation de la carthamine en acide valérianique, et je dois dire que tous les essais que j'ai tentés dans cette direction ne m'ont conduit à aucun résultat. Il m'a été impossible, jusqu'à présent, de reproduire cette réaction intéressante.

*Examen de quelques variétés de safranum.*

Il devenait indispensable dès lors de s'assurer si tout autre principe immédiat contenu dans le safranum, et pouvant se trouver, par le traitement ordinaire, mêlé à la dissolution de la carthamine, ne pourrait pas, sous l'influence d'une dissolution alcaline et d'une température inférieure à + 100 degrés, engendrer de l'acide valérique. Quoique

je n'aie pu, dans ce cas non plus, découvrir aucune matière nouvelle, ni arriver à une conclusion certaine, je réunis cependant dans le tableau qui suit les analyses que j'ai faites à l'occasion de cet examen, espérant qu'elles pourront avoir un jour quelque utilité, surtout pour l'industrie qui s'occupe de l'extraction de la carthamine.

Je me suis procuré huit échantillons variés de safranum choisis, employés dans la fabrication de la teinture au carthame, et je les ai successivement traités par l'eau, l'alcool et une lessive légèrement alcaline.

On pourra voir combien les nombres qu'ils ont fournis sont différents, et quelle importance il convient d'attacher au choix de la matière première dont on fait l'acquisition; 1 000 parties ont donné :

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eau perdue à + 20 degrés.. | 60 | 115 | 45 | 48 | 60 | 80 | 114 | 60 |
| Albumine végétale......... | 38 | 40 | 80 | 17 | 40 | 40 | 15 | 30 |
| Matière jaune *a* et sulfates solubles.................. | 270 | 300 | 300 | 261 | 260 | 200 | 240 | 260 |
| Extractif.................. | 50 | 44 | 60 | 41 | 36 | 40 | 65 | 54 |
| Partie cireuse............. | 10 | 8 | 12 | 15 | 7 | 6 | 6 | 8 |
| Matière colorante jaune *b*.. | 30 | 40 | 60 | 21 | 42 | 61 | 44 | 50 |
| Carthamine................ | 5 | 4 | 4 | 6 | 3 | 4 | 3 | 4 |
| Ligneux.................. | 504 | 417 | 384 | 560 | 494 | 467 | 504 | 500 |
| Silice ................... | 20 | 15 | 35 | 10 | 40 | 84 | 12 | 16 |
| Alumine et oxyde de fer.... | 6 | 8 | 16 | 5 | 10 | 16 | 4 | 5 |
| Oxyde de manganèse....... | 1 | 1 | 3 | " | 5 | 1 | " | 1 |

*a* soluble dans l'eau froide; *b* insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau alcaline.

Des chiffres qui précèdent il ressort évidemment ce fait important, que la carthamine sèche fournie par différents échantillons de safranum peut varier dans la proportion de 1 à 2;

Que sa quantité paraît diminuer avec l'augmentation de la matiè[illegible] jaune dissoute dans la dissolution alcaline, ce[illegible]bstance paraissant dès lors être int-

mement liée, sous le rapport de la composition chimique, à la carthamine pure de laquelle elle peut dériver;

Que la matière jaune soluble dans l'eau constitue à elle seule souvent plus du quart de la masse totale, et qu'il serait utile d'en tirer parti.

*Emploi de la carthamine pure dans la peinture sur porcelaine.*

Je terminerai par deux mots sur l'avantage que la carthamine peut offrir dans la peinture sur porcelaine, en raison de ses propriétés et de la richesse de sa couleur.

Tout le monde sait que, parmi les couleurs usitées dans la peinture et la décoration des porcelaines, cristaux, verres, etc., les couleurs obtenues de l'or sont celles qui ont le moins le ton à l'emploi; le carmin, le pourpre et le violet, lorsqu'ils sont crus, sont tellement différents de ce qu'ils seront quand ils seront cuits, qu'on a peine à admettre que ce soient les mêmes couleurs qui subissent ce changement. Pour les peintres de fleurs qui font un grand usage de ces couleurs, c'est un inconvénient réel qui souvent les trompe, et rend l'harmonie de leurs peintures plus difficile à obtenir.

J'ai pensé qu'on pourrait facilement y remédier en ajoutant au mélange humide de fondant, de pourpre de Cassius et de chlorure d'argent, au moment où on les broie ensemble, une quantité convenable, suivant le ton qu'on veut avoir, pourpre ou carmin, d'acide carthamique en suspension dans l'eau. Quand la couleur est broyée, on la fait sécher et on l'emploie; le mélange étend suffisamment la carthamine pour l'empêcher de prendre l'aspect vert et miroitant qui la distingue, lorsqu'elle est en écailles.

Cette addition ne peut être nuisible. La carthamine, convenablement préparée à l'état de pureté, ne renferme aucun principe fixe; elle est entièrement détruite par le feu, et, à une température rouge, exposée à une atmo-

sphère oxydante comme l'est celle des moufles, elle se brûle complétement.

L'expérience, du reste, que j'ai répétée plusieurs fois, m'a démontré de la manière la plus complète qu'il n'en pouvait résulter aucun accident dans la réussite des peintures. La couleur est toujours sortie du feu aussi vive, aussi éclatante que si l'on n'y avait fait aucune addition.

## NOTE SUR UN NOUVEL EMPLOI DU PLATINE DANS LA PEINTURE SUR PORCELAINE;

PAR M. SALVÉTAT.

Dans une Note sur un jaune pour peindre sur porcelaine (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 120), je faisais pressentir que la chimie pourrait faire découvrir quelques composés fixes, capables, en conservant la couleur qui leur est propre, de subir, sans s'altérer ou altérer les couleurs avec lesquelles on peut être forcé de les mélanger, une température suffisamment élevée pour que les fondants auxquels ils sont intimement mêlés entrent en fusion et accomplissent leur rôle de vernis.

J'appelle aujourd'hui l'attention des chimistes sur l'emploi d'un corps connu depuis longtemps, que son infusibilité, son inaltérabilité, sous l'influence de la plupart des agents chimiques, même à une température élevée, aurait dû déjà recommander.

Lorsqu'on mélange 1 partie de platine en poudre, 3 parties de fondant composé de minium 3, sable 1, borax fondu $\frac{1}{2}$, on obtient un gris d'un ton fin, des meilleures qualités pour la peinture sur porcelaine, et dont il est facile de comprendre la supériorité sur les autres gris employés jusqu'à ce jour.

Toutes les fois que des oxydes de fer et de cobalt, ou de cobalt de fer, de manganèse, ou de cuivre, se trouvent en présence, en quantité un peu notable, en contact avec une matière siliceuse capable de se fondre à la température à laquelle on l'expose, la couleur du composé multiple qui résulte de la fusion est noire, que l'oxyde de cobalt soit bleu ou non, que le fer soit rouge ou brun, dans le mélange primitif. Cette proposition est vraie, même pour les températures élevées des fours à cristaux, comme pour celles plus élevées encore des fours de verrerie.

C'est sur ces réactions, connues de tous les chimistes, qu'est fondée la préparation des gris et des noirs généralement employés pour peindre les porcelaines dures et tendres, les cristaux, les verres, etc. On en varie la nuance et l'intensité en variant les proportions respectives des oxydes de cobalt, de fer et de zinc, et en augmentant la proportion du fondant dit aux gris, dont j'ai donné la composition plus haut, pour atténuer le ton de la couleur, pour obtenir des gris de plus en plus clairs.

Or les bleus se font avec des oxydes de cobalt et de zinc, et les couleurs sont d'autant plus vives, que les oxydes employés renferment moins d'oxyde de fer.

Les rouges sont fournis par l'oxyde de fer, les ocres par l'oxyde de fer et l'oxyde de zinc, et ces nuances sont d'autant plus pures, que les oxydes de fer et de zinc sont eux-mêmes plus dépouillés d'oxydes étrangers, comme ceux de manganèse et de cuivre.

Il est donc bien évident que lorsque l'artiste veut rompre du bleu, du rouge ou de l'ocre, et qu'il y mêle du gris ou du noir que met à sa disposition la palette actuelle, il fait un mélange, dans des proportions qu'il ignore, d'oxydes de fer, de cobalt et de zinc dont la couleur est noire, et dont il ne peut prévoir ni l'intensité ni la nuance qu'avec une très-grande habitude; et d'ailleurs comme le ton, après la cuisson, n'est nullement celui qu'il a appliqué sur sa pein-

ture, puisque le ton bleuâtre et le ton rouge sont altérés et peuvent même disparaître entièrement, il ne peut donner à sa peinture crue l'aspect qu'elle aura quand le feu aura développé le vernis; il faut qu'il travaille au jugé, qu'il mette son œuvre en harmonie en voyant sa peinture, non comme elle est réellement, mais comme elle sera lorsqu'elle sera cuite.

C'est là un inconvénient, un inconvénient fort grave surtout dans la peinture des figures, dans la reproduction sur porcelaine des tableaux des grands maîtres, où il importe d'arriver à la dernière perfection (1).

Le gris de platine n'offre aucun de ces inconvénients. Comme il ne renferme pas d'oxyde de cobalt, il peut très-bien servir à rompre les rouges et les ocres sans qu'on ait à craindre qu'il communique aux ombres, par l'effet de la cuisson, une trop grande vigueur. Comme il ne contient pas d'oxyde de fer, on ne doit pas craindre qu'en le mélangeant avec les bleus il les fasse noircir au delà de ce qu'on veut obtenir; il n'entre dans les mélanges que pour le ton qui lui est propre, et qu'il conserve avant comme après la cuisson.

Considéré sous le rapport de sa fabrication, c'est une couleur facile à faire et à reproduire toujours identique comme composition et comme nuance. On prépare facilement en poudre le platine pur : il suffit de précipiter une solution de chlorure de platine par du sel ammoniac en

---

(1) Une expérience bien simple met du reste en évidence les résultats que j'émets ici : Sur une plaque de porcelaine blanche on applique un fond de couleur bleue étendue sous forme de bande, on fait cuire; en travers on applique une nouvelle bande de couleur rouge, et on fait cuire de nouveau; après la cuisson, les parties isolées des bandes sont bleues et rouges, mais la surface ou les bandes se croisent et sont superposées, est d'un gris qui peut aller jusqu'au noir en intensité, et qui ne participe en rien du ton bleu et du tor [illegible] résultat est le même quelle que soit la couche appliquée la p[illegible]nce varie suivant l'épaisseur des bandes, et le feu auquel el[illegible]

excès et de chauffer jusqu'à évaporation complète de ce dernier sel; on obtient ainsi le platine en poudre grise, qu'on peut mêler immédiatement au fondant dans les proportions indiquées plus haut, et qui se laisse facilement broyer.

Le platine n'est pas le seul métal qui, employé dans ce sens, fournirait une couleur utile. Tous les métaux qui l'accompagnent ordinairement dans sa mine pourraient comme lui, réduits en mousse, servir au même usage et avec la même supériorité sur les gris de cobalt et de fer. J'ai essayé, dans ce but, le palladium dont M. Smith m'avait remis un échantillon, et le ruthénium dont j'avais préparé moi-même environ 2 décigrammes. Le palladium donne un gris plus pâle, le ruthénium un gris plus roux que celui de platine.

Depuis longtemps déjà, M. Frick avait indiqué l'usage du sesquioxyde d'iridium comme pouvant fournir un noir supérieur à tous les noirs connus. M. Malaguti, à la manufacture nationale de Sèvres, a vérifié les données de M. Frick; M. L. Robert en fit plus tard une petite quantité, et moi-même, en 1845, j'avais livré, pour le service de cet établissement, une centaine de grammes de gris d'iridium, dont les qualités purent être mises en relief par un usage journalier.

Le gris de platine est appelé à remplacer avantageusement ce dernier. Son prix est moins élevé, sa nuance plus agréable et sa préparation moins difficile; il est aussi beaucoup plus répandu, et depuis un an environ qu'on s'en sert, l'expérience a pu se prononcer sur sa véritable valeur. Aussi est-il entré définitivement comme couleur dans la palette de la manufacture de Sèvres.

# MÉMOIRE

## Sur le mode de transport des phosphate et carbonate de chaux dans les organes des plantes, et sur l'influence qu'exercent ces sels calcaires dans l'acte de la germination et de la végétation ;

PAR M. J.-L. LASSAIGNE.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 15 janvier 1849.)

Depuis longtemps on a reconnu, en physiologie végétale, que les plantes tiraient du sol sur lequel elles croissent les différents sels alcalins et terreux que l'on trouve dans leurs cendres; on sait aussi que les engrais confiés à la terre fournissent à leur nourriture des composés gazeux et des produits fixes, nécessaires à une bonne végétation. La présence de l'eau n'est pas moins indispensable, car il faut que les terrains soient sans cesse humides pour que les racines des plantes puissent en extraire certaines substances qu'elles s'assimilent. Cette humidité que la terre reçoit et qu'elle retient plus ou moins fortement, provenant soit de la pluie, soit de la vapeur condensée à sa surface, dissout de petites quantités des matières et des sels solubles que renferme cette terre, substances qui sont pompées ensuite par les racines et conduites par elles dans les diverses parties de la plante. Théodore de Saussure a démontré, par des expériences intéressantes, qu'un grand nombre de sels *neutres*, *alcalins*, *terreux* et *métalliques*, en solution dans l'eau, étaient absorbés par les racines en proportion inégale; or, comme la terre contient, dans certaines conditions, plusieurs de ces sels neutres solubles, on comprend de quelle manière ils passent dans l'organisme végétal; quant aux matières inorganiques insolubles dans l'eau pr[illegible] retrouve dans le tissu organique des plantes, [illegible]blable qu'elles sont rendues solubles

par une cause quelconque. Cette assertion, admise en principe, avait donc besoin d'être vérifiée pour démontrer comment certains sels calcaires neutres, insolubles, étaient charriés avec la séve des plantes et allaient se fixer dans leurs organes.

Un grand nombre de faits ont établi l'influence des phosphates terreux dans le développement des graines céréales, et suivant le chimiste Liebig, les plantes qui en proviennent ne pourraient parvenir à maturité sans la présence de ces sels. Cette assertion n'est plus contestée aujourd'hui; car, suivant un agronome des plus distingués de la France, M. de Gasparin, les phosphates terreux se sont rencontrés dans presque tous les terrains où végètent les céréales. L'emploi des engrais animaux tend à restituer chaque année à la terre la portion de ces sels enlevée par l'alimentation de l'homme et des animaux, et qui doit faire partie constituante, soit de leurs fluides, soit de leurs divers tissus. Cette action des phosphates sur la végétation explique l'effet si puissant des os pulvérisés sur un certain nombre de sols, et l'expérience qui en a été faite, atteste la plus grande efficacité de ces matières, comme engrais. On était en droit de se demander par quelle voie s'opérait la transmission de ces principes minéraux au végétal; diverses hypothèses avaient été émises sur cette question importante, et c'est pour la résoudre que nous avons tenté, dans le courant de l'année dernière, les expériences dont nous avons l'honneur de communiquer aujourd'hui les résultats à l'Académie.

Dans le but d'arriver à la solution d'une question qui avait occupé déjà plus d'un chimiste, nous avons commencé d'abord par rechercher : 1° si le phosphate de chaux basique, tel qu'il existe dans les os des animaux, pouvait se dissoudre dans l'eau chargée d'acide carbonique; 2° dans quelle proportion il se dissolvait; 3° si cette solution pouvait ou non favoriser la germination et la végétation des

céréales; 4° enfin si dans les diverses parties de la plante développée on retrouvait une certaine quantité de ce même phosphate.

Ce plan étant tracé, nous en avons établi un autre en opérant sur la base des os calcinés ou décomposés par un long séjour dans la terre.

### PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

*Le sous-phosphate de chaux est soluble dans l'eau saturée d'acide carbonique à la température et à la pression ordinaires.*

Cette proposition que nous avons déduite d'expériences directes, avait été avancée par M. Dumas (1) ; quelques années auparavant, M. de Gasparin, dans son excellent *Cours d'Agriculture*, tome I, pages 107 et 108, avait admis que le phosphate de chaux passait dans les plantes à l'état de dissolution dans une eau chargée d'acide carbonique, sans toutefois le démontrer expérimentalement.

C'est dans cet état de choses, et à l'insu des recherches que M. Dumas entreprenait de son côté, que nous annonçâmes vers la fin de l'année 1846, à l'Académie des Sciences, que l'eau saturée de gaz acide carbonique, à la température de + 10 degrés et à la pression moyenne de l'atmosphère, dissolvait le phosphate basique des os dans la proportion de $\frac{75}{100000}$ de son poids, ou en fraction ordinaire, $\frac{1}{1333}$.

Nous constatâmes que ce solutum était décomposé par l'action du calorique, et que ce sel basique en était séparé en saturant l'acide carbonique par la potasse ou par l'ammoniaque. En examinant l'action de l'eau chargée de bicarbonate de chaux sur ce même phosphate basique, nous reconnûmes que ce dernier sel se dissolvait aussi, mais en quantit[illegible]ible.

(1) *Vo*[illegible]verture à la rentrée de la Faculté, année 1846.

Après avoir mis hors de doute ce fait, nous fîmes des essais sur les os, soit frais, soit en partie désagrégés par un séjour prolongé dans la terre. L'expérience nous a démontré que ces derniers, réduits en morceaux de la grosseur d'une petite noisette, cédaient, au bout de huit à dix heures de contact avec l'eau saturée d'un volume d'acide carbonique, une certaine quantité de leur base inorganique, c'est-à-dire une portion de leur carbonate et phosphate de chaux. Lorsque les os sont pulvérisés, même grossièrement, une proportion plus grande de ces sels basiques est dissoute par la solution d'acide carbonique. Une expérience ultérieure nous a appris que le rapport *du phosphate de chaux au carbonate de la même base*, dissous par cette solution, était à peu de chose près le même que celui qui existe dans les os, d'après les analyses faites par M. Berzelius.

Les résultats obtenus de nos expériences permettent donc d'établir que les sels calcaires qui entrent dans la composition des os des animaux peuvent, à la suite de leur décomposition dans le sein de la terre, être en partie dissous par suite de l'infiltration des eaux pluviales, et en raison de la proportion d'acide carbonique que celles-ci tiennent en solution.

### DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Les faits précédemment exposés nous ont porté à rechercher quelle devait être, sur la germination et la végétation, l'influence de cette solution de phosphate de chaux et de carbonate de chaux dans l'eau saturée d'acide carbonique. Afin d'étudier cette action qui présentait un intérêt physiologique et agronomique, nous avons dû nous placer dans les conditions les plus favorables pour résoudre cette question importante.

1°. On a semé dans deux bocaux de verre, de la capacité de 200 centimètres cubes, contenant chacun 250 grammes

de sable siliceux purifié par un lavage à l'acide chlorhydrique, quatre grains d'un beau froment de la récolte de 1846. Chaque bocal a été arrosé, afin de rendre le sable humide, l'un avec de l'eau chargée de son volume d'acide carbonique, l'autre avec la même eau tenant en solution du phosphate et carbonate de chaux extraits d'os désagrégés par une décomposition spontanée dans la terre.

2°. Les deux bocaux en verre ont été placés sur une assiette creuse de porcelaine qu'on a eu le soin de recouvrir d'une cloche en cristal de six litres de capacité, afin de les abriter du contact de toute poussière suspendue dans l'air. Cet appareil, disposé sur un guéridon en bois, pouvait être rapproché à volonté d'une fenêtre par laquelle arrivait directement la lumière solaire; l'air, au milieu duquel il était placé, a été, autant qu'il était possible de le faire, maintenu à une température de + 10 à + 12 degrés centigrades; les grains de froment ont tous germé dans ces deux vases en moins de deux jours, et la plumule s'est ensuite peu à peu développée comme à l'air libre, en donnant deux feuilles d'un beau vert qui ont pris un accroissement assez grand dans les conditions rapportées ci-dessus. L'accroissement des grains dans le sable arrosé avec la solution des sels calcaires des os a été plus rapide que celui des grains arrosés avec l'eau chargée d'acide carbonique pur, les feuilles fournies par les premiers grains étant plus grandes en général, plus nerveuses et d'une couleur verte plus foncée; mais vingt-cinq jours après la germination, la végétation de la plante a langui dans ces conditions anormales, les feuilles ont pris une teinte jaunâtre à leur extrémité, et cette altération dans la couleur primitive s'est peu à peu propagée à une partie du limbe. A cette époque, la hauteur des tiges provenant des grains développés dans l'eau distillée saturée d'acide carbonique était, terme moyen, de $0^m$,065 à $0^m$,070, tandis que celle des tiges produite [illegible] grains développés dans le sable arrosé

avec la solution des sels calcaires des os était de $0^m,080$ à $0^m,100$, c'est-à-dire que la hauteur de ces dernières était d'un tiers environ en sus.

Les petites plantes parvenues à ce développement paraissant souffrir, on a arrêté l'expérience, en les retirant des vases, lavant les racines pour les débarrasser du sable qui adhérait à leur surface, et soumettant toute la plante entière à la dessiccation dans une étuve à vapeur.

Les tiges provenant de l'expérience faite avec la solution des sels calcaires pesaient, après dessiccation complète, $0^{gr},193$, tandis que celles recueillies dans la deuxième expérience ne pesaient que $0^{gr},153$; ainsi la hauteur des tiges et leur poids à l'état sec étaient donc différents dans les deux conditions que nous avons rapportées : la différence a été en faveur des grains germés et développés dans le sable arrosé avec l'eau chargée des sels calcaires des os.

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Une troisième expérience accomplie dans les mêmes conditions a donné des résultats identiques. La végétation déterminée par l'eau tenant en solution les sels calcaires précités, a été plus belle et plus vigoureuse : après le même laps de temps, les hauteurs des plantes étaient dans les rapports de $0^m,125$ à $0^m,080$; les racines se trouvaient aussi en rapport avec le développement des tiges, comme nous l'avions déjà observé dans la précédente expérience.

Il ne suffisait pas d'avoir démontré par ces expériences directes l'effet stimulant exercé par la solution des phosphate et carbonate de chaux dans l'eau saturée d'acide carbonique, il importait de rechercher si ces sels avaient été absorbés pendant la végétation. A cet effet, nous avons procédé à l'incinération successive de ces tiges desséchées dans une capsule de platine; les cendres obtenues avec les tiges de blé qui avaient végété dans les conditions exposées ci-dessus, étaient cinq fois plus considérables que celles du

Nous nous trouverons généralement dans de bonnes conditions pour obtenir la congélation du vin quand le ciel étant clair et sans aucun nuage, la terre couverte de neige, le vent à la bise, et le baromètre à 74,5 centimètres d'élévation, le thermomètre marquera 6 degrés centigrades au moins au-dessous de 0 degré. Si, avec cet état atmosphérique, on reconnaît à la chute du jour que le vent soit vif, et que le baromètre continue à monter lentement, on peut sortir les vins des caves; il est probable que dans la nuit le thermomètre descendra à 9 degrés centigrades. Les tonneliers admettent encore, comme indice d'un froid suffisant, l'adhérence de leurs mains contre les ferrures extérieures des maisons.

Nous choisirons, pour y établir nos tonneaux, un terrain sans abri, ouvert au nord, et qui ne soit dominé par aucun arbre. Si cette position présente du côté du midi un mur d'une faible hauteur, ce sera le long de ce mur qu'on devra établir les chantiers destinés à recevoir les futailles; l'ombre qu'il portera sur elles, pendant le jour, les protégera suffisamment contre les rayons du soleil, assez peu élevé au-dessus de l'horizon pendant l'hiver. Les fûts devront être légèrement distants les uns des autres et placés sur une seule ligne, afin toujours qu'ils ne puissent se prêter mutuellement aucun abri; enfin, on comprendra facilement que dans un quarteau contenant 57 litres, on obtiendra un effet beaucoup plus prompt et plus complet que dans la feuillette de 114 litres, et plus prompt aussi dans la feuillette que dans le tonneau de 228 litres. Ainsi, en février 1845 (19, 20 et 21), pour le même vin placé dans des conditions identiques, qui, en tonneaux, n'avait éprouvé qu'un déchet de 7 pour 100, on est arrivé dans un quarteau à une congélation de plus de 20 p. 100. Nous avons encore observé que dans les tonneaux cerclés en fer, il y avait une plus forte déperdition de calorique que dans les tonneaux cerclés en bois.

Quand on opérera sur des vins nouveaux, il sera convenable, sans que cela soit indispensable, de les séparer préalablement de leur grosse lie. Pour des vins vieux, on peut les mettre en place, sans qu'il soit besoin de les soutirer d'abord. Seulement, puisque le vin augmente de volume, sous un abaissement de température, il est urgent qu'il y ait dans la futaille un certain vide au-dessus du liquide; le sceau qui ferme l'ouverture de la bonde ne sera que présenté à cette ouverture, sans la sceller hermétiquement.

Toutes ces mesures dûment prises, on reconnaît bientôt, en plongeant un thermomètre dans le liquide, qu'il prend graduellement la température du dehors; avant même qu'il soit à zéro, il se trouble, et on obtient un précipité des diverses substances tenues en dissolution. A 6 degrés centigrades au-dessous de zéro, commence aux parois des tonneaux une légère cristallisation en feuilles minces; sous l'action d'un froid plus intense et prolongé, ces feuilles, toujours peu épaisses, se croisent en tous sens et finissent par traverser la masse entière du liquide, en allant d'un côté à l'autre et d'un fond à l'autre de la futaille. Quand ce résultat aura été obtenu, ce qui a lieu, si le thermomètre se maintient pendant plusieurs nuits à 9 degrés au-dessous de zéro, ou pendant une ou deux nuits seulement à 15 degrés au-dessous de zéro, alors il est essentiel de séparer le vin des parties qui se sont solidifiées, et on ne doit pas attendre que le dégel se prononce : car, dès que le thermomètre indique — 6 degrés, une portion des cristaux que l'on a obtenus peuvent à nouveau passer à l'état liquide. Il est important, pour arriver à une décantation complète, que, dans le soutirage, qu'il devient alors opportun de pratiquer, on n'imprime aucune secousse au tonneau : car, dans ce cas, les minces lamelles qui sont interposées dans la masse du liquide peuvent être brisées, et quelques-unes de leurs parcelles être entraînées avec la portion liquide que l'on sépare.

Où placerons-nous maintenant les tonneaux qui contiennent les vins que nous venons de soutirer ? Comme il importe que rien ne se redissolve du précipité abondant resté en suspension dans le vin, il faut, autant que possible, que sa température se maintienne pendant quelques jours à zéro ; aussi doit-on placer les fûts dans des celliers très-aérés et froids. Le vin ne tarde point à s'y éclaircir, en laissant déposer, sans qu'il soit besoin d'aucun collage, un précipité noir, très-abondant, épais et d'une grande consistance. Un mois à six semaines plus tard, on donne au vin un nouveau soutirage, et on peut alors le descendre dans les caves. On comprendra que l'emploi du soufrage est contre-indiqué dans cette circonstance ; car il introduirait dans la futaille un air chaud qui aurait pour effet de s'opposer à la séparation qu'on veut obtenir, en élevant la température du liquide.

Pour enlever les lamelles de glace qui sont restées dans la futaille vide, on la défonce d'un bout. Le tonneau renversé, il suffit d'en frotter fortement les parois intérieures avec un balai, pour que, convenablement nettoyé, il puisse servir à un nouveau soutirage.

Après avoir décrit, avec autant de précision que possible, les détails de l'opération, il convient d'examiner quels en sont les résultats.

Voyons d'abord ce que sont les vins pour lesquels il y a eu seulement séparation d'une partie des substances tenues en dissolution. On trouve dans le premier dépôt laissé par ces vins, une forte proportion du bitartrate qu'ils contenaient, et qui ne s'en fût séparé qu'à la longue ; une partie de la matière colorante et des substances azotées s'y rencontre aussi. Le vin qui surnage le dépôt est plus vif, moins sujet à entrer en fermentation ; son goût est plus net, et il ne laisse à l'avenir qu'un très-faible précipité, soit dans les fûts, soit dans les bouteilles, dans lesquels on le conserve.

Les vins nouveaux donnent un précipité plus abondant que les vins vieux ; les vins rouges plus que les vins blancs ; enfin, les vins communs plus que les vins des grands crus.

Dans les vins soumis à l'action d'un froid plus intense, on obtient, en outre du précipité des substances salines et azotées qu'il contient, la congélation d'une partie du liquide. Le vin qui en résulte devient plus riche en alcool, et ici, la séparation des substances azotées paraît complète. Bien que le vin présente alors quelque chose de plus velouté dans sa couleur, une très-forte proportion de matières colorantes a passé dans le dépôt ; la matière colorante bleue surtout s'y trouve en plus grande quantité (1). A cet aspect flatteur à l'œil, le vin que nous avons obtenu par ce procédé joint une grande vivacité de goût ; s'il est moins onctueux, il a plus de nerf, et, au point de vue de sa conservation, il n'est plus susceptible d'entrer en fermentation. Mis en bouteilles, il ne laisse aux parois du verre qu'un dépôt sec très-peu abondant et pouvant y adhérer fortement. Enfin, si on reproche au vin gelé, d'avoir perdu un peu de son bouquet, on lui trouve un petit goût de raisin cuit, qui n'est point sans mérite, et, en dernier résultat, il est d'une durée presque indéfinie.

Nous avons dit que le vin gelé contenait plus d'alcool. Il se passe ici quelque chose de très-remarquable ; c'est que l'excédant de richesse alcoolique obtenu ne correspond point exactement au déchet qui résulte de la congélation. Ainsi, pour des 1841 rouges, premier cru, contenant 12,27 pour 100 d'alcool, on n'a obtenu qu'une richesse al-

---

(1) Les vins blancs contiennent, contre l'opinion généralement accréditée, une matière colorante particulière, dont ils abandonnent aussi une partie, sous l'action du froid. On isole facilement cette matière colorante, en traitant la pellicule du raisin par l'alcool ; elle a l'aspect jaune de l'huile d'olive, est blanchie par les acides et passe au brun sous l'action des alcalis. On explique facilement par là comment les vins blancs qui ont été gelés ont une nuance jaune plus prononcée ; cela tient à la précipitation d'une partie des sels acides qu'ils tenaient en dissolution.

coolique de 12,61 pour 100, après les avoir concentrés à la gelée, avec un déchet de 7 pour 100. On verra de même dans le tableau suivant quelle est, avant et après la concentration au froid, la richesse alcoolique de quelques-uns des vins sur lesquels j'ai opéré :

| ORIGINE DES VINS. | | RICHESSE alcoolique des vins avant leur exposition au froid. | RICHESSE alcoolique des vins après leur exposition au froid. | DÉCHET résultant de la congélation. |
|---|---|---|---|---|
| Premiers crus...... | 1837 | 11,50 | 12,12 | 12 pour 100 |
| Premiers crus.... .. | 1841 | 12,27 | 12,61 | 7 pour 100 |
| Premiers crus...... | 1842 | 12,70 | 13,10 | 7 pour 100 |
| Premiers crus blancs | 1841 | 12,60 | 13,17 | 7,50 p. 100 |
| Premiers crus blancs | 1842 | 13,20 | 14,65 | 20 pour 100 |
| Grand ordinaire... | 1844 | 10,50 | 10,97 | 8 pour 100 |
| Premiers crus...... | 1846 | 13,60 | " | " |

D'après ce qui précède, j'ai dû rechercher si cette partie que le froid solidifiait dans les vins ne contenait point d'alcool; soumise à la distillation, elle m'en a constamment donné toute la quantité qui ne se retrouvait pas dans le vin.

Par l'effet de la congélation, il se détermine donc dans le vin un corps nouveau, que nous examinerons ailleurs à son point de vue chimique, mais dont les principaux caractères sont de passer à l'état solide à 6 degrés centigrades au-dessous de zéro, et de contenir dans des proportions parfaitement définies les éléments de l'eau et ceux de l'alcool. Ne peut-on pas encore conclure de ce fait, comme de tant d'autres, que l'alcool qu'on obtient par la distillation n'est qu'un produit de cette opération, et n'est nullement à son état de mélange avec l'eau, une des parties constituantes d[illegible]

Celui [illegible] entrer ses vins au froid doit se demander [illegible] son endroit pécuniaire, cette opé-

ration lui peut être utile. Examinons cette question : Les frais de main-d'œuvre sont peu considérables; ainsi les pièces qui recevront trois soutirages, au lieu d'un, donneront lieu, à $0^{f},50$ par pièce, à un surcroît de frais de 1 franc. On devra pour trois transports de futailles pleines, à $0^{f},15$ par pièce, $0^{f},45$; enfin, nous compterons $0^{f},10$ par pièce pour l'ouvrier qui défoncera et refoncera les futailles dont il faut enlever la glace.

Les frais de mouvement seront donc seulement de $1^{f},55$ par pièce. Quant au coût résultant du déchet, il sera toujours, et au delà, payé par le surcroît de valeur qu'acquerront les vins gelés; puisqu'à un déchet de 7 à 10 p. 100 (1) correspondra toujours une augmentation de prix d'au moins 15 à 20 pour 100.

A quels vins le procédé de concentration au froid est-il spécialement applicable? Il y a deux choses à examiner pour résoudre cette question; il faut : 1° que le vendeur y trouve un avantage pécuniaire; 2° qu'il puisse livrer au commerce un produit qui soit recherché. Si on opère sur des vins communs, le précipité que le froid et la congélation y détermineront, privera ces vins d'une forte proportion de bitartrate : ils augmenteront leur durée; mais ces conditions de longue durée sont-elles si nécessaires pour des vins qui doivent être consommés dans l'année? Et d'ailleurs, la concentration au froid augmentera leur prix, et il est important que le vin de l'ouvrier, vin qui est une nourriture pour lui, n'atteigne pas un chiffre élevé; et puis encore, les sels qui abondent dans les vins communs ne sont-ils pas, pour l'homme qui travaille, nécessaires à son organisme? N'y trouve-t-il pas les condiments qui conviennent à son alimentation peu variée, condiments que le riche demande aux mille ressources culinaires de sa table? Cela est si vrai que, par instinct, nos cultivateurs

(1) Déchet qu'on aura rarement avantage à dépasser.

préfèrent la saveur âpre et prononcée des vins communs, au goût fin et soyeux des grands crus. Ces considérations nous conduiront à dire qu'il n'y a pas avantage à soumettre les vins communs à la concentration qui résulte de l'action du froid.

Quand les grands crus nous donneront des vins de haute qualité, ces vins présentant toutes les conditions de goût, de durée et de bonne fin que l'on puisse souhaiter, ici encore il n'y aura pas lieu à avoir recours aux moyens d'amélioration qui nous occupent.

Mais il est une classe de vins qui sont une charge pour tous, pour celui qui les produit, pour celui qui les achète; ce sont les vins que, dans les années peu favorables à la végétation de la vigne, nous aurons récoltés dans les premiers crus : à ces vins s'appliquent les mélanges, les additions de sucre, d'alcool, etc. Eh bien, c'est dans ce cas que nous conseillerons l'exposition du vin au froid. On en obtiendra constamment les meilleurs résultats. Si, de 1834 à 1842, période pendant laquelle la Bourgogne a été si pauvre en grands vins, on eût, pour les premiers crus de 1835, 1837, 1838 et 1840, substitué à l'emploi du sucrage, qui donne si souvent des produits d'une santé douteuse, et ne prête aux vins que les caractères extérieurs d'un vin de qualité, celui de la concentration par le froid, nul doute qu'on eût livré à la consommation des vins meilleurs, et surtout des vins d'une santé parfaite et dont la bonne fin eût maintenu, jusqu'en 1842 et 1846, notre réputation si ancienne et si méritée.

Je conseillerai principalement l'emploi de ce procédé aux propriétaires de ces localités dont, à tort ou à raison, les vins sont tombés en discrédit dans ces dernières années. Leurs vins gelés mettront à la disposition des acheteurs des vins doués d'une grande solidité et d'une longue durée, et qui devront à ce caractère spécial d'être à l'avenir recherchés par le commerce.

Si, pour des vins déjà riches à 12,50 pour 100 d'alcool, la seule exposition au froid suffira pour les améliorer, sans qu'on soit obligé d'aller jusqu'à la congélation; pour des vins fins et légers, mais faibles, on devra congeler le vin jusqu'à ce qu'on ait subi un déchet de 10 p. 100.

Il y a pour les vins mélangés, que l'on expose au froid, une moindre congélation que dans les vins naturels d'une égale richesse alcoolique. Mais cette opération leur enlève ce goût de mélange qu'ils conservent quelquefois longtemps, et ils sont, en outre, moins sujets aux fermentations secondaires, si fréquentes dans ces sortes de vins.

Enfin, il est une classe de vins que l'on ne doit pas soumettre à la congélation : ce sont les vins qui présentent un goût de méfranchise; la concentration par le froid ne fait qu'augmenter ce défaut.

En résumé :

L'action du froid sur les vins en sépare une partie solide, composée principalement de bitartrate de potasse, de matières colorantes et azotées, et une partie liquide qui jouit de la propriété de se congeler à 6 degrés au-dessous de zéro et ne donne à la distillation que de petites quantités d'alcool.

Les vins que l'on a séparés avec soin de ces deux sortes de substances ont plus de nerf, plus de vivacité; leur richesse alcoolique est plus forte, mais leur mérite spécial consiste à n'être plus sujets à subir de fermentation secondaire, et à peu former ultérieurement de dépôt dans les fûts ou les bouteilles dans lesquels on les conserve; ils sont, en outre, d'une durée indéfinie.

D'ailleurs, ce procédé d'amélioration ne comportant l'introduction dans le vin d'aucune substance étrangère à sa nature, est, par cela même, le seul qui puisse être à l'usage des producteurs.

Si les hivers peu rigoureux de la Bourgogne ne nous permettent pas de pouvoir toujours espérer de réussir dans

cette opération, sans soins et observations préalables, il sera très-souvent possible au contraire, en se rendant bien compte de l'état de l'atmosphère, et au moyen de mesures convenables, de profiter des plus courtes séries de froid pour arriver à un résultat suffisant.

On peut soumettre à l'action du froid toute espèce de vins. La concentration par la gelée réussit aux vins vieux comme aux vins nouveaux, aux vins blancs comme aux vins rouges. Mais comme on doit considérer aussi la question à son point de vue économique, on renoncera à ce procédé pour les vins gamets, le vin de l'homme qui travaille ayant besoin de tous ses sels, et devant, en outre, lui être livré au plus bas prix possible.

Les vins des premiers crus, dans les années favorables à la végétation de la vigne, présenteront toutes les qualités que l'on puisse désirer; il sera donc encore inutile pour ces vins, d'avoir recours à notre procédé.

Mais la concentration des vins par le froid sera applicable spécialement aux produits médiocres des premiers crus, dans certaines années peu favorisées, et surtout à ces vins fins et légers, mais faibles de complexion, dont aujourd'hui les propriétaires ont un écoulement difficile, dans certaines localités dont les produits sont tombés en discrédit.

La richesse alcoolique des plus grands vins de la Bourgogne étant limitée entre 12,50 et 13,50 pour 100 pour les vins rouges, et entre 14 et 15 pour 100 pour les vins blancs, il sera suffisant, pour les vins riches à 12 pour 100 d'alcool que l'on soumettra à l'action de la gelée, de les réduire du septième au dixième pour 100 de leur premier volume.

Enfin, on obtiendra généralement ce résultat en laissant les vins exposés à l'action du froid pendant un laps de temps qui sera de six à huit fois vingt-quatre heures (janvier 1838, 12 et 13 février 1845), si le thermomètre est à 9 degrés centigrades au-dessous de zéro, et de moitié seulement de

ce temps, si le thermomètre se maintient la nuit à 15 degrés centigrades au-dessous de zéro (19, 20 et 21 fév. 1845).

## OBSERVATIONS SUR LA CONGÉLATION DU VIN ET DES MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans son intéressant travail sur les effets du froid sur les vins, M. Vergnette-Lamotte a constaté que la partie du vin qui est congelée, donne, quand on la soumet à la distillation, une quantité d'alcool précisément égale à celle qu'on ne retrouve pas dans la partie restée liquide. Ce fait explique pourquoi l'accroissement de la richesse en alcool ne correspond pas à la proportion de glace éliminée par le soutirage du vin qui a subi une congélation partielle.

Quand le vin est exposé à un froid soutenu et suffisamment intense, on voit apparaître d'abord aux parois des vases des lames cristallines d'un aspect soyeux qui se propagent de proche en proche, jusque dans l'intérieur de la masse liquide refroidie. Ces cristaux seraient, dans l'opinion de M. de Vergnette-Lamotte, un composé particulier, liquide à la température ordinaire, solidifiable à — 6 degrés centigrades et contenant des proportions définies d'eau et d'alcool. Je ne saurais partager, en me fondant sur les observations qui font l'objet de cette Note, l'opinion de l'habile œnologiste, et je crois que les phénomènes qui se passent pendant le refroidissement du vin peuvent être expliqués sans qu'il soit nécessaire d'admettre un composé particulier.

Je dois commencer par déclarer qu'ayant étudié avec soin ce qui a rapport à l'amélioration du vin par le froid, j'ai eu l'occasion de reconnaître la parfaite exactitude des faits pratiques annoncés par M. Vergnette-Lamotte : ainsi j'ai vu le bitartrate de potasse, la matière azotée se pré-

cipiter à mesure que baisse la température du vin; j'ai aussi reconnu que les *glaçons* donnent, après leur fusion, un liquide alcoolique, et que, par conséquent, ils ne sont pas, comme on le croit généralement, de l'eau congelée à peu près pure.

Pour suivre, avec plus de facilité, les progrès du refroidissement dans le vin ou dans les liqueurs alcooliques, j'ai placé ces liquides dans des vases de verre.

Le soir d'un jour du mois de décembre dernier, une forte bise faisant présager un grand froid, j'ai exposé dans un jardin deux flacons contenant du vin blanc du clos du Liebefrauenberg, provenant de notre récolte de 1846, et renfermant 12,5 pour 100 d'alcool absolu, en volume. Le matin, le vin était complétement gelé dans les flacons; c'est à peine, si de l'un d'eux on peut en faire couler un centimètre cube d'un liquide d'une saveur vineuse très-agréable, mais qui, par la dégustation, ne paraissait pas plus *chaud* que le vin soumis à la gelée. La masse contenue dans les flacons était assez solide pour qu'il devînt difficile d'y faire pénétrer une tige de fer. Le thermomètre était descendu à 10 degrés au-dessous de zéro.

Le froid s'étant maintenu, j'y exposai la nuit suivante divers flacons contenant :

A, vin blanc de 1846, portant 12,5 pour 100 d'alcool absolu;
B, mélange d'eau et d'alcool, portant 13 pour 100 d'alcool absolu;
C, mélange d'eau et d'alcool, portant 15 pour 100 d'alcool absolu;
D, mélange d'eau et d'alcool, portant 20 pour 100 d'alcool absolu;
E, mélange d'eau et d'alcool, portant 45 pour 100 d'alcool absolu.

Au matin le thermomètre indiquait 6 degrés au-dessous de zéro. Le vin blanc A est resté liquide; on y remarquait un léger trouble.

Dans le mélange d'eau et d'alcool B marquant 13 degrés à l'alcoograde, on reconnaissait quelques belles lames de glace, d'une transparence parfaite et extrêmement minces;

ces lames, au nombre de trois ou quatre, nageaient dans le liquide.

Les mélanges alcooliques C, D, E, contenant, en volume, 15, 20 et 45 pour 100 d'alcool absolu, n'ont offert aucun indice de glace.

Les mêmes liquides ayant été de nouveau placés pendant la nuit dans le jardin, on constata que le vin blanc A était congelé.

Le mélange d'eau et d'alcool B à 13 pour 100 d'alcool se trouva gelé comme le vin; le peu de liquide qu'on put en extraire n'a pas semblé, au goût, être plus alcoolique que le mélange même.

Le mélange d'eau et d'alcool C à 15 pour 100 d'alcool présentait des lames de glace occupant à peu près le quart du volume total; cette glace ayant été séparée par le filtre, on put reconnaître que la partie qui avait résisté à la congélation marquait 17 degrés à l'alcoograde centésimal, la température du liquide étant montée à 12 degrés centigrades.

Les mélanges D et E à 20 et 45 pour 100 d'alcool absolu restèrent à l'état liquide.

Le matin où ces faits ont été enregistrés, le thermomètre marquait 7 degrés centigrades au-dessous de zéro; la veille au soir, au moment où les liqueurs furent placées dans le jardin, la température de l'air était de 6°,3 au-dessous de zéro.

Le dégel étant survenu, je n'ai pu multiplier ces observations; mais, si peu nombreuses qu'elles soient, elles suffisent pour établir que dans un mélange d'eau et d'alcool dans lequel il entre, en volume, 13 à 15 pour 100 d'alcool absolu, il peut, comme dans le vin, se former de la glace sous l'influence d'un froid de 6 à 7 degrés au-dessous de zéro. Il est donc extrêmement probable que, par son exposition à la gelée, le vin ne se comporte pas autrement que les mélanges alcooliques sur lesquels j'ai expérimenté.

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JANVIER 1849.

| JOURS. | 9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | MIDI. Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | 3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | 9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | THERMOMÈTR. Maxim. | Minim. | ÉTAT DU CIEL A MIDI. | VENTS à MIDI. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 760,00 | + 3,0 | | 759,23 | + 3,8 | | 759,42 | + 2,9 | | 761,21 | — 3,1 | | + 3,8 | + 1,9 | Très-nuageux........ | E. N. E. |
| 2 | 759,77 | — 6,9 | | 757,92 | — 4,9 | | 756,19 | — 4,4 | | 754,86 | — 6,5 | | — 3,7 | — 7,3 | Beau.................. | E. |
| 3 | 750,59 | — 3,8 | | 749,89 | — 1,2 | | 749,32 | + 0,4 | | 749,67 | + 1,0 | | + 1,0 | — 7,0 | Couvert............... | E. |
| 4 | 751,25 | + 2,8 | | 751,40 | + 4,0 | | 751,53 | + 3,9 | | 752,14 | + 3,6 | | + 4,2 | + 1,0 | Couvert............... | S. E. |
| 5 | 751,81 | + 4,3 | | 751,72 | + 5,5 | | 751,82 | + 7,1 | | 753,28 | + 4,5 | | + 7,2 | + 3,2 | Brouillard et pluie... | S. S. E. |
| 6 | 756,87 | + 1,8 | | 756,93 | + 2,6 | | 756,31 | + 3,4 | | 756,86 | + 2,6 | | + 3,4 | + 1,7 | Couvert............... | N. E. |
| 7 | 759,57 | + 0,6 | | 759,35 | + 1,1 | | 759,50 | + 1,7 | | 758,95 | — 0,3 | | + 1,9 | + 0,6 | Voilé.................. | N. O. |
| 8 | 751,75 | — 0,2 | | 749,39 | + 1,0 | | 748,79 | + 1,2 | | 748,51 | + 1,5 | | + 1,5 | — 0,7 | Neige................. | S. E. |
| 9 | 745,35 | + 7,5 | | 746,42 | + 8,8 | | 748,09 | + 8,2 | | 748,65 | + 6,6 | | + 8,8 | + 1,0 | Couvert............... | O. |
| 10 | 742,43 | + 8,7 | | 739,62 | +10,4 | | 736,46 | + 9,9 | | 741,11 | + 7,1 | | +10,7 | + 4,7 | Couvert............... | O. S. O. |
| 11 | 741,26 | + 4,8 | | 740,00 | + 4,0 | | 742,16 | + 4,6 | | 749,65 | + 3,6 | | + 5,5 | + 4,1 | Pluie.................. | O. S. O. |
| 12 | 760,44 | + 1,6 | | 761,85 | + 1,1 | | 762,66 | + 1,8 | | 763,18 | + 0,2 | | + 1,8 | + 1,5 | Nuageux.............. | N. |
| 13 | 757,83 | + 5,2 | | 756,79 | +10,0 | | 756,24 | +11,2 | | 754,50 | +11,2 | | +12,4 | — 0,3 | Gouttes de pluie...... | S. O. |
| 14 | 753,52 | +11,6 | | 751,50 | +12,8 | | 750,55 | +12,5 | | 753,73 | + 9,5 | | +13,0 | +11,3 | Couvert............... | S. O fort. |
| 15 | 762,86 | + 4,5 | | 762,32 | + 7,9 | | 761,53 | + 7,6 | | 758,92 | + 5,6 | | + 8,3 | + 3,9 | Couvert............... | O. |
| 16 | 759,93 | + 5,6 | | 759,17 | + 8,0 | | 757,73 | +11,0 | | 756,45 | +10,8 | | +11,8 | + 5,3 | Couvert............... | S. E. |
| 17 | 757,28 | +10,2 | | 757,41 | +13,4 | | 757,77 | +12,9 | | 759,21 | +10,9 | | +13,7 | + 6,7 | Couvert............... | O. S. O. |
| 18 | 762,72 | + 9,0 | | 763,15 | +10,8 | | 762,68 | + 9,2 | | 762,60 | + 7,5 | | +10,9 | + 8,9 | Couvert............... | O. |
| 19 | 761,42 | + 7,6 | | 760,84 | +10,2 | | 760,70 | +10,6 | | 761,25 | + 9,1 | | +11,8 | + 6,6 | Couvert............... | S. |
| 20 | 762,55 | + 6,0 | | 763,26 | + 6,6 | | 763,89 | + 7,0 | | 766,41 | + 6,5 | | + 7,3 | + 4,0 | Couvert............... | S. S. E. |
| 21 | 769,33 | + 5,2 | | 768,28 | + 7,8 | | 767,12 | + 9,0 | | 766,01 | + 7,0 | | + 9,4 | + 5,1 | Couvert............... | S. |
| 22 | 763,01 | + 8,3 | | 763,75 | + 9,0 | | 765,27 | + 9,5 | | 768,98 | + 5,8 | | + 9,9 | + 6,4 | Éclaircies............. | S. S. O. |
| 23 | 771,94 | + 6,6 | | 772,19 | + 9,6 | | 771,63 | +10,9 | | 773,04 | + 9,2 | | +11,0 | + 5,7 | Nuageux.............. | O. |
| 24 | 773,86 | + 8,4 | | 773,32 | + 9,9 | | 772,51 | + 9,9 | | 770,56 | + 7,6 | | +10,0 | + 7,5 | Couvert............... | S. O. |
| 25 | 767,03 | + 6,8 | | 766,23 | +10,0 | | 764,91 | + 9,9 | | 763,56 | + 5,6 | | +10,8 | + 5,7 | Nuageux.............. | S. O. |
| 26 | 760,22 | + 5,2 | | 758,49 | + 7,9 | | 757,36 | + 9,2 | | 758,94 | + 6,5 | | + 9,9 | + 4,4 | Couvert............... | S. O. fort. |
| 27 | 759,55 | + 2,8 | | 758,12 | + 6,9 | | 755,04 | + 4,2 | | 751,84 | + 4,4 | | + 7,2 | + 1,0 | Nuageux.............. | S. |
| 28 | 743,31 | + 6,2 | | 743,79 | + 4,3 | | 745,94 | + 6,6 | | 746,43 | + 2,2 | | + 6,7 | + 3,1 | Pluie.................. | S. O. |
| 29 | 745,12 | + 3,6 | | 745,76 | + 4,0 | | 747,84 | + 5,0 | | 755,52 | + 2,7 | | + 5,1 | + 1,8 | Pluie.................. | O N.O. ass. f. |
| 30 | 762,66 | + 3,1 | | 763,10 | + 5,2 | | 762,76 | + 5,9 | | 762,10 | + 4,2 | | + 6,1 | + 1,3 | Nuageux.............. | E. S. E. |
| 31 | 760,36 | + 8,0 | | 761,94 | + 8,0 | | 762,53 | + 8,0 | | 764,63 | + 3,3 | | + 8,7 | + 3,7 | Couvert............... | N. O. |
| 1 | 752,94 | + 1,8 | | 752,19 | + 2,1 | | 751,74 | + 3,4 | | 752,52 | + 1,7 | | + 3,9 | — 0,1 | ... Moy. du 1er au 10 | Pluie en cent. |
| 2 | 757,98 | + 6,6 | | 757,63 | + 8,5 | | 757,59 | + 8,8 | | 758,59 | + 7,5 | | + 9,6 | + 5,2 | ... Moy. du 11 au 20 | Cour. 5,413 |
| 3 | 761,49 | + 5,8 | | 761,36 | + 7,5 | | 761,17 | + 8,0 | | 761,97 | + 5,3 | | + 8,6 | + 4,2 | ... Moy. du 21 au 31 | Terr. 4,820 |
| | 757,60 | + 4,8 | | 757,20 | + 6,1 | | 756,98 | + 6,8 | | 757,83 | + 4,9 | | + 7,4 | + 3,1 | ... Moyenne du mois...... | + 5°,3 |

# RECHERCHES SUR QUELQUES-UNES DES CAUSES DU MOUVEMENT DES LIQUIDES DANS L'ORGANISME ANIMAL ;

PAR M. JUSTUS LIEBIG.

---

Traduit de l'allemand par M. B. SCHNEPF, professeur d'allemand à Sainte-Barbe, élève des Hôpitaux de Paris.

---

Ce Mémoire renferme une série d'expériences qui ont pour objet de déterminer la loi du mélange de deux liquides séparés par une membrane ; je désire, afin qu'on ne puisse pas méconnaître mon but, arriver, par la voie expérimentale, à une expression plus juste des conditions par lesquelles les vaisseaux sanguins et lymphatiques acquièrent toutes les propriétés d'un appareil d'absorption.

L'examen plus approfondi des phénomènes de l'endosmose me fit comprendre, dans le cours de cette étude, qu'outre les causes qu'on leur assigne ordinairement, il existe dans l'organisme d'un grand nombre de classes d'animaux, des causes bien plus puissantes du mouvement des liquides.

La transsudation des aliments digérés à travers les membranes et les tissus du tube digestif, et leur passage dans les vaisseaux sanguins et lymphatiques, la sortie du liquide nourricier hors des vaisseaux sanguins et sa direction vers le point où ses éléments acquièrent des propriétés vitales ; ces deux phénomènes fondamentaux de la vie organique ne peuvent être expliqués par une simple loi de mélange.

Les expériences que j'ai à décrire pourront peut-être servir de base à cette conviction, que ces mouvements organiques dépendent principalement de la transpiration et de la pression atmosphérique.

L'importance de la transpiration cutanée et pulmonaire, dans l'acte normal de la vie, est, à la vérité, reconnue par les médecins depuis qu'il existe une science médicale ;

mais, jusqu'ici, la loi qui fait dépendre l'état de santé de la composition de l'air, de l'humidité et de la pression de l'atmosphère, n'a été encore que fort peu appréciée.

Par suite de mes recherches sur la composition des liquides de la chair musculaire et de celles que je livre aujourd'hui à la publicité, l'impression de ma *Chimie animale* a été suspendue. En effet, je ne me croyais pas autorisé à continuer cet ouvrage avant d'avoir résolu les questions qui s'y rattachent, et j'espère qu'on voudra bien excuser ce long retard.

*Des phénomènes qui accompagnent le mélange de deux liquides séparés l'un de l'autre par une membrane.*

Les parties constitutives des aliments qui ont été dissoutes pendant leur parcours du tube digestif, acquièrent, par là, la faculté d'obéir à chacune des causes qui agissent sur elles, et qui les modifient quant au lieu et à la situation; elles passent dans les vaisseaux sanguins, et, de là, se distribuent dans toutes les régions du corps de l'animal. Le mouvement et la dispersion de ces liquides, et de toutes les substances qui y sont en dissolution, considérées sous le point de vue de la cause mécanique résidant dans les contractions du cœur, et produisant la circulation du sang, dépendent :

1°. De la perméabilité de ces fluides à travers les parois des vaisseaux ;

2°. De la pression atmosphérique ;

3°. De l'attraction moléculaire qu'ont les uns pour les autres les divers fluides du corps de l'animal.

Tous les liquides de l'économie animale ont l'eau pour véhicule. Dans l'état normal, leurs éléments en contiennent une certaine quantité.

Le système cutané, les tendons, les fibres musculaires, les ligame[illegible]artilages, les ligaments jaunes de la

colonne vertébrale, les lames cornées transparentes et non transparentes, etc., etc., contiennent, à l'état frais, plus de la moitié de leur poids d'eau, qu'ils perdent plus ou moins complétement dans l'air sec.

De cette faculté de conserver de l'eau dépendent plusieurs de leurs propriétés physiques. Les cartilages blancs, non transparents et renfermant de l'eau à l'état frais, deviennent, après la dessiccation, transparents, et prennent une couleur d'un rouge jaunâtre. Les tendons, à l'état frais, sont élastiques, flexibles à un haut degré, et possèdent un éclat soyeux qu'ils perdent par la dessiccation ; cette perte d'eau les rend d'ailleurs durs, translucides à la manière de la corne, et, en les pliant, ils se séparent en faisceaux de fibres blanches. La sclérotique fraîche est d'un blanc de lait ; par la dessiccation, elle devient transparente.

Si ces substances, après avoir perdu, par la dessiccation, quelques-unes des facultés dont elles jouissent à l'état frais, sont de nouveau mises en contact avec de l'eau, elles acquièrent en vingt-quatre heures toute leur proportion d'eau, et reprennent toutes leurs propriétés perdues momentanément. La sclérotique, devenue transparente par la dessiccation, redevient d'un blanc laiteux et non transparente ; la couche cornée, devenue opaque, redevient transparente ; les tendons, qui sont devenus durs, cornés et transparents, redeviennent flexibles et élastiques, ils reprennent leur éclat nacré ; la fibrine et le cartilage, devenus transparents et cornés, reprennent leur blancheur de lait et leur élasticité.

La propriété dont jouissent les parties solides de l'économie animale, de retenir de l'eau dans leur tissu et d'être perméables à elle, se conserve pour tous les liquides semblables à l'eau, c'est-à-dire pour ceux qui peuvent se mélanger avec elle. A l'état de dessiccation, ces solides se laissent pénétrer par des fluides de nature très-diverse : les huiles grasses et volatiles, l'éther, le sulfure de car-

bone, etc., etc. Les substances animales partagent avec tous les corps poreux la faculté d'être pénétrées des liquides, et nul doute que cette propriété réside dans la même cause, qui fait monter les liquides dans les tubes capillaires ou dans les pores d'une éponge, phénomènes qu'on a coutume de désigner sous le nom de *capillarité*. Une condition de la pénétrabilité des corps poreux par des liquides (de leur pouvoir d'absorption) est la faculté de se mouiller, ou l'attraction qui est mise en jeu entre une molécule de fluide et les parois du pore; une seconde est l'attraction qu'une molécule liquide a pour une autre. Il n'y a pas de mesure pour apprécier la grandeur absolue d'une molécule liquide (d'une molécule d'eau); elle est toujours infiniment plus petite que le diamètre appréciable d'un tube quelconque ou d'un pore d'un corps poreux. Il est évident, par conséquent, qu'il n'y a, dans l'intérieur d'un tube capillaire rempli d'un liquide, qu'une certaine quantité de molécules liquides en contact avec les parois du tube, et qui sont attirées par elles ou qui ont pour elles de l'attraction. Dans la partie moyenne du tube et du centre à la circonférence, sont des molécules qui ne se maintiennent dans leur position que par l'attraction que les molécules attirées par les parois ont pour celles qui ne le sont pas, ou bien par l'attraction des molécules aqueuses les unes pour les autres, c'est-à-dire par leur cohésion.

Les fluides aqueux ne s'écoulent des tubes capillaires, qu'ils remplissent, qu'autant que quelque autre force ou cause agit; parce que la capillarité ne peut pas produire un mouvement plus grand que le mouvement limite de l'action capillaire du corps solide.

La pénétration d'un fluide dans les pores d'un corps poreux est le résultat de la capillarité; son écoulement peut être produit par une pression mécanique : il peut être accéléré p[illegible]ntation de cette pression, et par toutes les caus[illegible]ssent l'attraction des molécules li-

quides entre elles et pour les parois du tube. La condition la plus favorable à l'écoulement d'un liquide par les pores d'une substance poreuse, au moyen de la pression, existe lorsqu'une molécule peut se glisser et passer sur une autre.

La plus faible pression suffit pour exprimer les molécules aqueuses retenues dans une éponge; une plus grande pression est nécessaire pour l'exprimer du papier brouillard; une beaucoup plus grande encore pour faire écouler l'eau du bois humide. On a une idée de la force avec laquelle les substances organiques, le bois desséché par exemple, absorbent et retiennent l'eau, lorsqu'on se rappelle qu'en enfonçant des coins de bois desséchés dans des crevasses pratiquées dans des rochers, on fait sauter ceux-ci en éclats en mouillant le bois.

Si l'on compare avec les propriétés que nous venons d'énumérer, et dont jouissent tous les corps poreux, les propriétés des substances animales qu'on signale chez elles dans des circonstances analogues, on acquiert la conviction que, dans de certaines directions, elles ont des pores, quoique les méats soient d'une finesse telle, que les meilleurs microscopes ne puissent les découvrir dans la plupart des tissus.

Il a été reconnu que les tendons, les ligaments, les cartilages, etc., contiennent, à l'état frais, selon toutes les recherches faites sur ce sujet, une certaine quantité invariable d'eau, et que plusieurs de leurs propriétés dépendent de l'eau qu'ils retiennent (Chevreul). Si ces substances entourées de papier brouillard sont soumises à une forte pression, elles perdent une partie de cette eau. Dans ces conditions, des tendons frais et flexibles perdent 37,6 pour 100 d'eau; les ligaments jaunes de la colonne vertébrale en perdent 35 pour 100. Nous ne trouvons cette faculté d'abandonner de l'eau par la pression, que chez les substances poreuses; il est évident que la pression (par suite de l'amoindrissement des pores) ne peut faire écouler que la quantité d'eau que l'attraction chimique ne retient pas.

Il est surtout très-digne de remarque que cette eau à l'état libre paraît avoir la plus grande part dans les propriétés dont jouissent ces substances à l'état frais, car les tendons comprimés et les ligaments jaunes deviennent transparents; les premiers perdent leur flexibilité, les autres leur élasticité : s'ils sont ensuite plongés dans l'eau, ils reprennent de nouveau leurs propriétés. Les molécules liquides sont retenues dans les pores d'une substauce poreuse, par deux espèces d'attraction; d'une part, par l'affinité qui existe entre les parois des pores et les diverses molécules d'eau, et, de l'autre, par la cohésion qui agit sur les molécules liquides elles-mêmes. Il semble, par là, que les molécules d'eau soient mises dans un état dissemblable : c'est ce qui paraît être la cause de la différence des propriétés des substances animales précitées, suivant la quantité variable d'eau.

Si la branche dilatée du tube A, *fig.* 1, *Pl. II,* fermée par une membrane animale, est remplie d'eau jusqu'en *a*, et qu'on verse ensuite du mercure par la partie verticale et rétrécie du tube, on voit toute la surface de la membrane, lorsque le mercure a atteint une certaine hauteur, se couvrir de gouttelettes fines qui se réunissent en de plus grandes si la pression est augmentée de quelques lignes, et qui suintent d'une manière continue si l'on verse toujours du mercure sur la colonne, jusqu'à ce qu'enfin la partie dilatée du tube est vide de toute eau et remplie de mercure.

L'eau salée, l'huile grasse, etc., se comportent absolument comme l'eau; ces fluides s'écoulent à travers une membrane animale sous une certaine pression, d'une manière complétement semblable à celle de l'eau qui traverse un filtre de papier.

La pression nécessaire pour faire suinter ces fluides par les pores des substances animales dépend de l'épaisseur de la m[illegible]t de la nature chimique des différents liquides.

L'eau transsude à travers une vessie de bœuf, d'un dixième de ligne d'épaisseur, sous une pression de 12 pouces de mercure; une solution concentrée de sel marin nécessite une pression de 18 à 20 pouces; l'huile suinte sous une pression de 34 pouces; l'alcool ne passe pas encore à travers une vessie de l'épaisseur citée, sous une pression de 48 pouces.

A travers une partie du péritoine recouvrant la face supérieure d'un foie de bœuf et d'une épaisseur d'un vingtième de ligne, suintait l'eau par une pression de 8 à 10 pouces; une solution saline par 12 à 16 pouces; l'huile par 22 à 24 pouces, et l'alcool par 36 à 40 pouces de mercure.

L'eau passe à travers le péritoine de la face supérieure d'un foie de veau, d'une épaisseur d'un cent soixante-sixième de ligne, sous la pression d'une colonne d'eau de 4 pouces; la dissolution saline, sous la pression d'une colonne d'eau salée de 8 à 10 pouces; l'huile, sous une pression de 3 pouces de mercure.

Dans le cours de ces expériences, on remarque que la pression qui est nécessaire pour faire passer un liquide à travers le tissu animal, ne reste pas la même pendant toute la durée de l'expérience. Si une pression de 12 pouces de mercure est indispensable, pendant les six premières heures, 8 et souvent même 6 pouces suffisent, après vingt-quatre ou trente-six heures, pour faire passer de l'eau à travers la même membrane, évidemment parce qu'elle éprouve une modification, due au contact prolongé avec l'eau, après lequel les pores sont agrandis.

De ces expériences découle que le filtrage d'un liquide à travers une membrane animale n'est pas en rapport avec la mobilité des molécules liquides; la même pression qui fait passer par la vessie l'eau, la dissolution saline et l'huile, ne fait pas suinter l'alcool, dont les molécules jouissent d'une plus grande mobilité.

L'état d'humidité de la substance animale et son pouvoir

absorbant de ces liquides, exercent une certaine influence sur la perméabilité d'un fluide à travers un tissu animal.

Ce qui précède s'appuie sur les résultats suivants; 100 parties de vessie de bœuf desséchée absorbent en vingt-quatre heures :

| | |
|---|---|
| Eau pure........................... | 268 vol. |
| Dissolution concentrée de chlorure de sodium (poids spécifique 1,204)......... | 133 |
| Esprit-de-vin à 84 pour 100............ | 38 |
| Huile extraite des os.................. | 17 |

Cent parties, en poids, de vessie de bœuf, en quarante-huit heures :

| | |
|---|---|
| Eau distillée............................ | 310 vol. |
| Mélange de $\frac{1}{3}$ d'eau et $\frac{2}{3}$ de solution saline.... | 219 |
| Mélange de $\frac{1}{2}$ d'eau et $\frac{1}{2}$ de solution saline.... | 235 |
| Mélange de $\frac{2}{3}$ d'eau et $\frac{1}{3}$ de solution saline.... | 288 |
| Mélange de $\frac{1}{2}$ d'alcool et $\frac{1}{2}$ d'eau........... | 60 |
| Mélange de $\frac{1}{3}$ d'alcool et $\frac{2}{3}$ d'eau........... | 181 |
| Mélange de $\frac{1}{4}$ d'alcool et $\frac{3}{4}$ d'eau........... | 290 |

Cent parties de vessie de porc, ayant été desséchées, absorbent en vingt-quatre heures :

| | |
|---|---|
| Eau distillée..................... | 356 vol. |
| Eau saturée de chlorure de sodium... | 159 |
| Huile extraite des os.............. | 14 |

De ces recherches résulte que le pouvoir absorbant des membranes animales est très-variable pour les différentes espèces de liquides; de tous, l'eau distillée est absorbée dans les plus grandes proportions, et le pouvoir d'absorption diminue pour les solutions salines dans la même proportion dans laquelle la substance saline augmente. Les membranes animales montrent une relation semblable avec l'alcool; un mélange d'alcool et d'eau passe en quantité d'autant plus grande, qu'il contient moins d'alcool (1).

(1) Relative [illegible] rieté, les membranes ne diffèrent d'aucune

Les membranes animales n'acquièrent, ni par l'alcool, ni par l'huile, les propriétés dont elles jouissent dans leur état de saturation : une vessie reste dure et friable dans l'alcool et l'huile ; leur flexibilité n'est nullement changée par l'absorption de ces fluides. Si les tendons, les ligaments jaunes du rachis, les membranes et les ligaments saturés d'huile (Chevreul) sont plongés dans l'eau, ils perdent complétement l'huile et prennent la même quantité d'eau qu'ils auraient prise s'ils n'avaient pas été mis en contact avec l'huile.

Il a été prouvé que 100 parties de membranes animales (vessie de bœuf) absorbent en vingt-quatre heures 268 volumes d'eau ; en quarante-huit heures, 310 volumes d'eau, et seulement 133 volumes de dissolution saturée saline : de là découle naturellement que, si l'on saupoudre de sel marin une vessie saturée d'eau, après quarante-huit heures d'imbibition (et après l'avoir bien essuyée, sans pression, à l'aide de papier brouillard), dans tous les points où le sel se trouve en contact avec l'eau qui remplit les pores béants, il se forme une solution saturée, dont la quantité de sel se distribue d'une manière uniforme dans l'eau de la vessie. Des 310 volumes d'eau qui se saturent de

---

manière des autres parties de l'économie, comme M. Chevreul l'a prouvé depuis longtemps. Ce physiologiste distingué trouva que les substances suivantes absorbaient en vingt-quatre heures, soit de l'eau d'une solution saline ou de l'huile :

| | cc d'eau. | c c solut. saline. | Huile. |
|---|---|---|---|
| 100 grammes de cartilage de l'oreille. | 231 | 125 | " |
| 100 grammes de tendon............ | 178 | 114 | 8,6 |
| 100 grammes de ligaments jaunes.... | 148 | 30 | 7,2 |
| 100 grammes de tissu corné. ....... | 461 | 370 | 9,1 |
| 100 grammes de ligaments cartilagin. | 319 | " | 3,2 |

Cent grammes de fibrine desséchée absorbent 301 d'eau et 148 d'esprit à 69 pour 100.

Cent grammes de fibrine desséchée absorbent 184 parties en poids ou 154 volumes d'une dissolution saline.

sel, 133 seulement sont retenus dans la vessie; et, par suite de cette moindre faculté absorbante de la dissolution saline par la vessie, 177 volumes de liquide en suintent goutte à goutte.

Les membranes, un morceau de chair musculaire, la fibrine, se comportent d'une manière toute semblable avec l'alcool. Plongés dans l'alcool à l'état frais ou à l'état d'imbibition aqueuse, il résulte dans tous les points de la substance animale où l'eau et l'alcool se touchent, un mélange des deux liquides, et, comme la membrane absorbe moins d'un liquide contenant de l'alcool que de l'eau pure, il transsude plus d'eau qu'il ne pénètre d'alcool dans le tissu animal.

Une membrane du poids de $9^{gr},17$ saturée d'eau (contenant $6^{gr},95$ d'eau et $2^{gr},22$ de tissu animal pur) est plongée dans 40 centimètres cubes d'alcool, et réduite, en vingt-quatre heures, à $4^{gr},73$; elle a perdu, par conséquent, en poids, $4^{gr},44$. Dans les $4^{gr},73$ qui restent, sont contenus $2^{gr},22$ de tissu pur et $2^{gr},51$ de liquide. Admet-on que celui-ci a la même composition que le liquide ambiant (84 d'alcool pour 16 d'eau), savoir, $2^{gr},11$ d'alcool et $0^{gr},40$ d'eau; on comprendra que des $6^{gr},95$ d'eau contenus, au moment de l'expérience, dans le tissu, $6^{gr},45$ ont transsudé, et $2^{gr},11$ d'alcool y ont pénétré. Pour 1 volume d'alcool qui pénétra dans la vessie, il en sortit, par conséquent, 3 volumes d'eau.

Puisque, dans ces cas, le tissu animal perd plus d'eau qu'il ne reçoit d'alcool, il en résulte, comme suite naturelle, une rétraction des fibres du tissu (1).

Si la membrane animale pouvait retenir, ou mieux, absorber un égal volume d'eau salée et d'eau, ou d'eau et

---

(1) La fibrine et les autres substances animales se comportent de la même manière que la vessie de bœuf; $26^{gr},02$ de fibrine saturée d'eau (desquels 6,48 sont [illegible] ide et 19,54 sont de l'eau) furent réduits à 16,12 dans 45 gram [illegible] centré, et ont perdu, par conséquent, 9,90. En admettant [illegible] orbe contient la même proportion d'alcool

d'alcool, une vessie étant saturée d'eau et saupoudrée de chlorure de sodium, ou plongée dans l'alcool, le volume du liquide absorbé devrait rester invariable, la substance animale retiendrait un égal volume d'eau salée ou du mélange d'eau et d'alcool; mais comme le pouvoir absorbant du tissu animal pour l'eau contenant du sel marin ou de l'alcool est affaibli, il s'ensuit naturellement qu'une certaine quantité d'eau doit transsuder dès que sa composition est changée par le mélange d'un de ces corps.

La manière de se comporter de la vessie saturée d'eau, de la fibrine et des autres tissus de l'économie animale, par rapport à l'alcool et à la solution saline, prouve que leur rétraction (diminution de volume) ne repose pas sur une simple perte d'eau en vertu de l'affinité de l'alcool et du sel; car il est bien certain que l'attraction de l'alcool par l'eau, et celle de l'eau par l'alcool, sont entièrement semblables. L'attraction de l'eau contenue dans la substance animale, pour l'alcool qui les entoure, est aussi forte qu'est la tendance de l'alcool ambiant à se mélanger avec l'eau absorbée. Il pénètre moins d'alcool que d'eau dans le tissu animal, parce que ce dernier possède une puissance d'attraction moindre pour le mélange d'alcool et d'eau que pour l'eau seulement. L'alcool ambiant devient aqueux; l'eau de l'intérieur se mêle avec une certaine quantité d'alcool, et cet échange n'a d'autre limite que l'équilibre de l'attraction de l'eau pour la substance animale et pour l'alcool.

Si nous nous représentons un morceau de peau, ou de vessie, ou de fibrine, comme étant composé d'un système de tubes capillaires, les pores ou les tubes étroits, à l'état frais, sont remplis d'un liquide aqueux dont l'écoulement est empêché par l'action capillaire.

Mais l'écoulement, par ces tubes, a lieu lorsque le liquide

---

que l'autre (70 pour 100), il en résulte que, sur 1 volume d'alcool qui est pénétré dans la fibrine, il en est transsudé 2 ½ volumes d'eau.

contenu est changé dans sa composition par l'intervention du sel marin, de l'alcool ou d'autres corps.

Si l'on place, l'une sur l'autre, deux feuillets de vessie saturés d'une dissolution de sel marin de 1,204 poids spécifique, et que l'on place sur la supérieure un feuillet de même grandeur saturé d'eau, si on les laisse ainsi superposés pendant quelques minutes sans exercer d'autre pression, on remarque, quand on vient à séparer ensuite les deux feuillets imbibés d'eau salée, qu'il y a entre eux une nappe d'eau salée dont il n'y avait aucune trace auparavant. Si le feuillet saturé d'eau en contenait 5 volumes, que le suivant, saturé d'eau salée, contînt 3 volumes de cette dissolution, il devrait, du mélange des deux, résulter 8 volumes de dissolution saline étendue, dont chaque feuillet divisé devrait contenir la moitié; savoir, 4 volumes, si le pouvoir absorbant du feuillet imbibé d'eau salée augmentait, par l'absorption de l'eau, dans la même proportion que celui de l'autre diminue par l'imbibition du sel. La dissolution saline aurait échangé $1\frac{1}{2}$ volume d'eau salée contre $2\frac{1}{2}$ volumes d'eau. Dans ce cas, le mélange occuperait, dans les deux feuillets de la vessie, le même espace que les parties composantes (eau et eau salée) occupent dans chacun d'eux. Mais la transsudation du liquide du second vers le troisième feuillet, saturé d'eau salée, prouve que les deux feuillets superposés retiennent, en volume, moins du mélange qui s'est opéré dans leurs pores par le contact de l'eau salée et de l'eau, qu'ils n'absorbent isolément, l'un d'eau et l'autre d'eau salée. Le pouvoir de retenir l'eau diminue par le mélange du sel avec l'eau du feuillet qui en est saturé : il perd du liquide; mais par le passage de cette eau dans le feuillet saturé d'eau salée, le pouvoir absorbant de ce dernier diminue, non pas dans la même proportion suivant laquelle la quantité de sel s'affaiblit, mais dans une proportion

Les exp[illegible] prouvent que l'attraction des sub-

stances animales poreuses pour l'eau absorbée n'empêche pas le mélange de cette eau avec d'autres liquides.

La faculté des substances animales, d'être perméables aux liquides de toute espèce, et le mélange des liquides absorbés, mis en contact les uns avec les autres dans la substance animale, se peuvent démontrer par les expériences les plus simples.

Si l'on mouille une des faces d'une membrane mince avec du cyanoferrure jaune de potassium, et la face opposée avec du sesquichlorure de fer, on voit instantanément apparaître, dans la substance animale, une tache très-distincte de bleu de Prusse (Jean Müller).

Tous les liquides qui, par suite du mélange, éprouvent un changement dans leur nature et dans leur composition, se comportent d'une manière toute semblable lorsqu'ils sont séparés par un diaphragme animal. Leur mélange se fait dans les pores du tissu, et la décomposition commence dans la substance animale.

Si l'on abandonne à l'évaporation libre de l'air un tube rempli d'eau salée et fermé par une peau de vessie, le côté de cette peau en contact avec l'atmosphère se couvre bientôt de cristaux de sel marin qui s'accroissent peu à peu, de manière à former une croûte épaisse. Il est évident que les pores de la membrane se remplissent d'eau salée : l'eau s'évapore sur la face qui est en contact avec l'air; le vide qu'elle laisse est rempli par une autre couche d'eau salée, et le sel, qui était dissous, se dépose sous forme de cristaux à l'ouverture extérieure des pores étroits. Remplit-on le tube d'eau salée étendue, alors la croûte cristalline ne se montre sur la face extérieure que lorsque l'eau contenue dans le tube atteint le maximum de saturation. Avant que cela arrive, on remarque, si le liquide est mis en mouvement dans le tube, deux couches, dont l'une, plus légère, nage au-dessus de l'autre, plus lourde. Dès que ces couches n'existent plus, le liquide est saturé de sel dans

toutes ses parties, et alors, par la durée de l'évaporation, se déposent des cristaux en dehors du diaphragme. Cette particularité montre que la richesse en sel décroît de bas en haut d'une manière régulière, de la couche spécifiquement plus lourde vers celle qui est spécifiquement plus légère.

Vient-on à plonger un tube rempli d'eau salée et fermé par un diaphragme membraneux, dans de l'eau pure; celle-ci acquiert la propriété d'être troublée par l'azotate d'argent, même si le contact n'a duré qu'une fraction de seconde : l'eau salée qui remplit les pores béants du diaphragme se mélange avec l'eau pure, et celle-ci reçoit une certaine quantité de sel.

De la même manière, l'eau pure se charge de sel, si le tube est rempli d'eau pure au lieu de contenir de l'eau salée, et que la face externe supérieure du diaphragme est mise en contact avec de l'eau salée.

Si le tube est rempli d'eau salée, isolée par un diaphragme, et ainsi maintenue en contact avec de l'eau pure, pendant un temps plus long, la proportion de sel augmente dans celle-ci; celle de l'eau salée diminue jusqu'à ce qu'enfin les liquides séparés par le diaphragme contiennent la même proportion d'eau et de sel.

Un tube fermé par un diaphragme étant rempli d'autres liquides qui diffèrent, par leurs compositions, de celle de l'eau pure en ce qu'ils contiennent des substances étrangères capables de pouvoir se mélanger avec l'eau, le mélange des deux se fait comme entre le sel marin et l'eau. De cette manière se comportent les solutions salines de toute espèce, la bile, le lait, l'urine, le sérum du sang, la dissolution de sucre et de gomme, etc., d'une part, et de l'eau pure de l'autre. Le liquide concentré perd des molécules salines; celui qui est étendu en gagne.

Si l'on remplit d'eau un tube et qu'on le plonge dans un réservoir [illegible] ool, l'eau reçoit de l'alcool et l'alcool devient a[illegible]

Dans ces circonstances, deux liquides de nature différente étant séparés par un diaphragme membraneux et se mêlant l'un avec l'autre, on remarque un phénomène d'une nature toute particulière. En effet, il se montre dans la plupart des cas, pendant le mélange, un changement dans le volume des deux liquides : l'un augmente en volume et monte ; l'autre diminue en volume dans la même proportion, et baisse.

Cet effet du mélange, qui est accompagné d'un changement de volume, a été désigné par M. Dutrochet sous les noms d'*endosmose* et d'*exosmose*. L'endosmose désigne le phénomène d'augmentation, l'exosmose la diminution du volume des liquides. Très-souvent on comprend dans ces dénominations l'idée de causes inconnues ou de causes multiples, qui dans les cas cités produisent le changement de volume ; signification semblable à celle du mot capillarité, sous lequel on comprend les causes qui produisent l'élévation des liquides dans les tubes étroits.

Dans tous les cas, l'augmentation en volume d'un liquide est absolument semblable à la diminution d'un autre, envisagé sous le point de vue de la concentration ou de la diminution de volume qu'éprouvent les liquides par le mélange (de l'alcool et de l'eau par exemple), ou par l'évaporation. Leur concentration inégale ou bien leur densité inégale a une influence déterminée sur la rapidité du changement de volume et du mélange des deux liquides, mais la densité ne peut pas être envisagée comme la cause de ce phénomène. Dans la plupart des cas, c'est le liquide le plus dense qui augmente de volume ; dans d'autres, c'est le contraire qui a lieu.

Si le tube contient de l'eau salée par exemple, et le vase dans lequel il plonge, de l'eau pure, l'eau salée (le liquide le plus dense) augmente en volume ; mais si le tube renferme de l'eau, et le vase dans lequel il plonge, de

l'alcool, alors l'eau (le liquide le plus dense) diminue en volume.

Pour ce qui concerne le mélange des deux liquides, le diaphragme n'exerce d'influence déterminée qu'autant qu'il a des pores dans lesquels les deux liquides se trouvent en contact.

Relativement à la porosité de la membrane, la vitesse du mélange des deux liquides est en rapport direct avec le nombre des molécules des deux liquides qui, dans un temps donné, sont mises en contact; elle dépend du contact des deux liquides (de l'étendue de la membrane) et du poids spécifique.

L'influence des surfaces sur le temps que le mélange met à se faire n'a pas besoin d'explication particulière; celle qui résulte de la différence du poids spécifique devient évidente par l'expérience suivante :

Si on remplit d'eau salée, teinte en bleu (1), le tube *ab*, *fig.* 2, qui est fermé à l'une de ses extrémités par un diaphragme et ouvert à l'autre extrémité, et si on verse de l'eau pure dans le tube *c*, on voit, après un court laps de temps, nager au-dessous du diaphragme une couche incolore ou à peine colorée qui persiste des heures entières dans ce même état.

Remplit-on le tube courbé *ab* d'eau pure et le tube surajouté *c* par de l'eau salée, colorée en bleu par de la teinture d'indigo; on remarque de même, après quelque temps, dans le tube *c*, au-dessus du diaphragme, une couche de liquide incolore ou à peine colorée.

---

(1) Pour cela on doit employer de préférence une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique étendu, qu'on traite par de l'acétate de plomb tant qu'il se précipite du sulfate d'indigo et du sulfate d'oxyde de plomb, qu'on sépare du précipité par le filtrage et qu'on évapore au bain-marie jusqu'à siccité. Une trace du résidu bleu suffit pour teindre en bleu une grande masse d'eau.

De ce qui précède, résulte qu'au moyen de la substance du diaphragme se fait un échange entre les deux liquides; de l'eau pure incolore passe du tube *c* dans l'eau salée du tube *ab*, ou bien de l'eau salée et incolore du tube *ab* passe dans l'eau pure et colorée du tube *c*.

Il est clair que l'eau salée du tube *ab*, qui est en contact avec la membrane, est étendue par suite du mélange de l'eau qui lui arrive du tube *c*; mais cette eau salée étendue est spécifiquement plus légère que celle qui se trouve dans tout le reste du tube, elle nage à la surface de cette dernière.

L'eau pure du tube *c*, à laquelle se mêle l'eau salée du tube *ab*, est plus lourde que le reste de l'eau pure; elle couvre donc la face du diaphragme tournée vers celle-ci.

De ces faits résulte naturellement que du moment où se sont formées les deux couches au-dessus et au-dessous du diaphragme, ni de l'eau salée concentrée, ni de l'eau pure ne sont restées plus longtemps en contact avec la membrane animale.

A partir du diaphragme, dans le tube *ab* se succèdent des couches de plus en plus riches en sel; en s'élevant du diaphragme dans le tube *c*, on trouve des couches de plus en plus riches en eau.

Au commencement de cette expérience on remarque que le volume de l'eau pure et celui de l'eau salée varient dans les deux tubes: dans la branche *b*, le liquide s'élève de 1 à 2 lignes; mais dès que les couches mentionnées se sont formées d'une manière évidente au-dessus et au-dessous du diaphragme, on aperçoit à peine une élévation ultérieure, quoique le mélange des deux liquides continue : l'eau devient toujours de plus en plus salée en *c*, et l'eau salée en *ab* perd de sa proportion de sel.

Si dans cet appareil on change les deux liquides de place, ou ce qui est plus simple, si l'on ferme par un diaphragme l'une des extrémités d'un tube de 1 centimètre de diamètre,

placé un petit grain de chevrotine qui bouche l'ouverture du tube capillaire sous forme de valvule. On verse de l'eau pure dans le tube *b*, et, pour équilibrer le grain de plomb, un peu plus d'eau qu'il est nécessaire pour amener le niveau dans les deux tubes *a* et *b*.

Le liquide en *a* augmente de volume, et, au moyen d'une division convenable de la capacité, on peut lire l'ascension; en *b*, le niveau de l'eau tombe dans la même proportion. Si on maintient le liquide en *h* au même point initial par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau, et si l'on pèse l'eau surajoutée, par la perte de poids du vase, d'où on l'a versée dans le tube, on connaît, à la fois, le poids et le volume de l'eau qui a passé du tube *c* dans le tube *a*. Cet appareil est naturellement sujet à une foule de changements et d'améliorations; je m'en suis servi pour examiner, sous ces conditions, les rapports entre l'eau salée et l'eau pure. Entre autres phénomènes, il devint évident que, le tube *a* contenant une dissolution saturée de sel de cuisine, son volume augmenta à peu près de moitié, c'est-à-dire 200 volumes d'eau salée devinrent 300 volumes. Ces déterminations ne sont pas d'ailleurs le but de nos recherches actuelles, c'est pourquoi je les passe tout à fait sous silence.

La disposition suivante, *fig.* 6, méritera peut-être, dans bien des cas, la préférence sur celle que nous venons de décrire; la construction de cet appareil repose sur cette remarque, qu'il est indifférent, pour le phénomène lui-même et pour le résultat de l'expérience, que le tube soit fermé par une, deux ou trois membranes superposées (1). Pour exami-

(1) On peut employer toute espèce de diaphragmes pour ces recherches. La durée de l'expérience est plus courte avec les membranes plus minces (vessie du veau et du porc) qu'avec les plus épaisses (vésicule du fiel, vessie du bœu[illegible] [illegible]rence sur toute autre doit être accordée au péritoine du foie [illegible] veau.

Le tube C [illegible] la membrane sous l'eau.

ner les propriétés de membranes très-minces qui laissent transsuder les liquides, déjà sous une faible pression, l'appareil, *fig.* 5, comme cela se comprend de soi-même, est plus propre.

Pour expliquer le phénomène de variation de volume de deux liquides séparés par des membranes, il faut distinguer :

1°. Le mélange de liquides de nature différente;

2°. Leur variation de volume.

Le mélange de deux liquides de nature et de composition différentes dépend constamment d'une attraction chimique. Dans un mélange d'alcool et d'eau ou d'eau salée et d'eau, se trouvent, à la fois et dans tous les points, autant de molécules d'alcool et d'eau, ou autant de molécules de sel et d'eau. Si les molécules d'alcool, qui sont plus légères et qui sont à la partie inférieure, n'étaient pas retenues fortement par les molécules d'eau dans le lieu et la position qu'elles occupent, elles s'élèveraient sans doute vers la surface; les molécules de sel, qui sont dans l'eau salée, sont arrêtées dans leur chute et supportées par des molécules d'eau plus légères qui les enveloppent.

Sans admettre une attraction que toutes les molécules de sel et d'alcool doivent avoir pour les molécules d'eau, ou les molécules d'eau pour les molécules de sel et d'alcool, on ne peut pas se représenter un mélange uniforme. Si une seule molécule d'alcool était attirée avec une force moindre que les molécules voisines d'eau, celle-là s'élèverait vers la surface; les molécules de sel obéissant à leur plus grand poids spécifique gagneraient peu à peu la face inférieure, si une cause ne les empêchait de monter ou de tomber, ce qui ne saurait être ici autre chose qu'une force attractive, qui la retient invariablement dans le lieu où elles se trouvent.

La cause qui, dans le contact immédiat des plus petites molécules de matières différentes, ou bien dans un contact mé-

diat, par l'existence d'un petit espace incalculable qui se trouverait entre les plus petites molécules, produit un changement dans la position ou dans la composition de ces mêmes molécules, ou qui oppose un obstacle à une pareille variation de position ou de décomposition; cette cause, nous la désignons sous le nom de *force chimique :* dans ce sens, le mélange de deux liquides de nature différente, le simple mouillage d'un corps solide, sa faculté d'être pénétré et traversé par un liquide, sont des effets dans lesquels l'affinité chimique a une part déterminée; et, si nous sommes habitués de restreindre l'idée d'affinité seulement à des phénomènes, où une modification dans les propriétés des éléments divers de la matière est perceptible à nos sens, où deux corps, par exemple l'acide sulfurique et la chaux ou l'acide sulfurique et l'oxyde de mercure, se combinent, tandis que nous désignons et expliquons d'une manière différente les phénomènes de l'ordre précédent, cela résulte simplement de la conception imparfaite que nous avons de l'essence d'une force naturelle.

Partout où deux corps de nature différente sont mis en contact, se montre l'affinité chimique qui est une propriété toute générale de la matière, et qui n'appartient nullement à une classe particulière d'atomes ou bien à une disposition particulière de ceux-ci; mais le contact ne produit pas, dans tous les cas, la combinaison chimique.

La combinaison chimique n'est qu'un des effets de l'affinité; elle n'a lieu qu'alors que la puissance attractive est plus forte que tous les obstacles qui luttent contre son action; que ces forces ou causes qui gênent la combinaison chimique l'emportent sur la chaleur, la cohésion, l'électricité, ou comme on voudra les appeler, alors cette combinaison n'aura pas lieu, et des effets d'un autre genre se montrerо[illegible]ue, pour cela, l'action de l'affinité chimique ai[illegible]e ou qu'elle n'ait pas existé.

L'arge[illegible]ondu dans un tube entouré de char-

bons incandescents, absorbe, dans un espace qui contient à peine de l'oxygène libre, dix ou douze fois son volume d'oxygène pur; le platine métallique jouit de cette propriété à un degré beaucoup plus grand encore : dans l'air atmosphérique, dans un mélange de gaz où l'oxygène n'entre que pour la cinquième partie, le platine retient à sa surface, à la température de l'air ambiant, une quantité extraordinaire d'oxygène (aucune trace d'azote), et acquiert par là des propriétés qu'il ne possédait pas auparavant; et si de l'oxyde de chrome, des fragments de porcelaine, de l'asbeste produisent, à de hautes températures, des combinaisons entre deux gaz, entre l'oxygène et l'hydrogène ou le gaz sulfureux, combinaisons qui n'ont pas lieu entre ces gaz à la même température quand ils ne sont pas en contact avec ces corps solides, c'est à la force chimique de ces corps solides que nous devons attribuer ces effets.

La dissolution d'un sel dans de l'eau est un effet de l'affinité, et cependant aucune propriété chimique, soit du corps dissolvant, soit du corps dissous, n'en est modifiée tant que les molécules du sel ne sont pas entrées en combinaison.

Le sel marin, dont les cristaux sont ordinairement anhydres, prend, à une très-basse température, 38 pour 100 d'eau, sous forme d'eau de cristallisation, non pas qu'il apparaisse ici une nouvelle cause qui augmente son affinité pour les atomes d'eau (puisque le froid n'est pas une cause, mais l'absence d'une cause), mais parce qu'une température plus élevée s'oppose à sa combinaison chimique; la force de l'affinité persiste cependant d'une manière constante dans les températures élevées.

En mélangeant de l'alcool avec un sel dissous dans l'eau, nous voyons aussitôt le sel se séparer du liquide sous forme de cristaux ; ce n'est évidemment que parce que, par l'intervention d'une autre force chimique, la puissance de l'attraction entre les molécules du sel et de l'eau est changée.

Les molécules d’eau qui étaient combinées avec les molécules de sel acquièrent une attraction pour les molécules d’alcool, et, comme ces dernières n’ont aucune ou qu’une faible affinité pour les molécules de sel, l’attraction de celles-ci entre elles se trouve augmentée. Avant l’addition de l’alcool, cette attraction des molécules était égale, mais l’obstacle qui s’opposait à leur combinaison (l’affinité chimique des molécules d’eau) était plus grand : l’alcool ne devint pas la cause de la séparation. La cause de la précipitation d’un sel de sa dissolution, sa cristallisation, est constamment la force de cohésion ; l’alcool a écarté la cause qui s’opposait à son action. L’affinité de l’alcali pour l’acide sulfurique est connue : le sulfate alcalin se dissout facilement dans l’eau. Vient-on à mélanger avec une pareille dissolution concentrée un égal volume d’un alcali hydraté (d’un poids spécifique de 1,4) ; aussitôt se montre un précipité de cristaux d’un sulfate alcalin, et ainsi, tout l’acide sulfurique se sépare de l’eau.

Dans les cas que nous venons de citer, l’effet chimique (la séparation) dépend de la quantité du liquide ajouté (alcool, alcali hydraté) ; mais dans beaucoup d’autres cas, il suffit d’un très-léger changement dans la composition du corps dissolvant pour produire de semblables séparations. Si l’on dirige, par exemple, dans une dissolution d’acide cyanique dans l’eau (ou, ce qui est la même chose, dans un mélange de cyanoferrure de potassium et d’acide chlorhydrique) des vapeurs d’éther bouillant, l’acide cyanique se précipite déjà, après quelques instants, sous forme d’écailles brillantes blanches ou d’un blanc bleuâtre. L’éther gazeux, en se dissolvant, perd complétement son pouvoir dissolvant et son affinité pour l’acide cyanique. Ce résultat est d’autant plus surprenant, que l’acide cyanique est soluble dans l’eau presque dans toute proportion, tandis que l’éther n’en disso u’une quantité beaucoup plus petite ($\frac{1}{10}$ du volum

L'attraction que certains liquides ont pour maints corps solides dont la division a été poussée fort loin, et qui y sont complétement insolubles, l'adhésion de corps solides et liquides, peut, sous l'empire de causes entièrement semblables, changer, augmenter ou disparaître.

On a souvent remarqué qu'après de fortes pluies, l'eau des ruisseaux et des fleuves était colorée et troublée par des particules argileuses très-ténues, et que cette eau, même après un repos de plusieurs semaines, ou bien après un filtrage répété, ne recouvrait pas sa clarté et sa transparence primitives. L'eau du fleuve Jaune, en Chine, possède cette propriété pendant la plus grande partie de l'année, et l'on sait, par des missionnaires français, que pour clarifier cette eau à Pékin, on emploie le plus communément l'alun ordinaire. Il suffit, en effet, de plonger, pendant quelques instants, un morceau de cristal d'alun dans une eau pareille, troublée par un sédiment très-fin, pour voir instantanément s'opérer la précipitation des particules qui produisent ce trouble. D'abord on voit se former de grands flocons, qui deviennent de plus en plus épais, jusqu'à ce qu'enfin ils se déposent au fond de l'eau, devenue complétement limpide et transparente, et dans laquelle on découvre, par les réactifs, à peine quelques traces d'alun. La chimie analytique est riche en moyens semblables, qui produisent le départ des précipités.

Dans ces cas, on voit que la modification de la composition de l'eau, par suite d'un mélange simple, comme nous disons, avec un corps étranger, détruit ou affaiblit sa faculté de se combiner avec d'autres corps.

Il est reconnu que la force avec laquelle les molécules d'un liquide et celles d'un corps dissous s'attirent réciproquement dans une dissolution, est très-variable; et, sous ce rapport, l'action d'un grand nombre de corps solides sur les dissolutions salines est remarquable d'une manière toute particulière, en tant qu'il est prouvé par là que cette même force moléculaire, indispensable dans les phénomènes de

cohésion, de mouillage des corps solides par des liquides, est identique avec l'affinité chimique, puisque par elle aussi des combinaisons chimiques peuvent être décomposées. Le professeur Graham a montré, le premier, que le charbon ordinaire purifié, au moyen des acides, de toutes les molécules solubles, retient complétement les sels métalliques ou les oxydes métalliques dans les dissolutions des sels de plomb, de tartrate de potasse et d'antimoine, d'oxyde de cuivre ammoniacal, de chlorure d'argent dans l'ammoniaque, d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque, pendant que d'autres, telle que la solution de sel marin par exemple, n'éprouvent aucune modification dans leur proportion de sel. Une dissolution d'hypochlorite de soude, disposée pour le blanchiment, perd, par la simple agitation avec du charbon, toute sa propriété de blanchir ; par le charbon l'iode peut être complétement séparé de sa dissolution dans l'iodure de potassium. L'action du platine réduit en poussière fine et celle de l'argent sur le bioxyde d'hydrogène, celle du charbon sur les substances organiques dissoutes, les couleurs, etc., sont connues de tout le monde ; à l'action du dernier ressemblent les précipités de sulfure de plomb, de sulfure de cuivre et d'alumine hydratée. Une foule de substances organiques, comme les fibres du bois et autres, exercent une action semblable sur des substances dissoutes, des sels d'alumine, d'étain, et des substances colorées. On sait que l'emploi des mordants dans la teinture, et les opérations de la teinture elle-même, reposent sur cette propriété. L'application des couleurs solides sur la toile est l'effet d'une affinité chimique si simple, qu'on sait à peine désigner par ce nom cette action moléculaire. L'indigo, dont un morceau de laine a été teinte, se dissout complétement quand on frappe ce dernier pendant un certain temps [illegible] marteau de bois, de telle sorte qu'il ne reste que la [illegible]).

(1) V[illegible], page 147.

La surface d'un corps solide, comme le prouvent ces faits, produit sur les molécules qui se trouvent en contact immédiat avec elle une attraction très-variable.

Les expériences sur la capillarité ont établi que, pour un seul et même liquide, pour l'eau par exemple, la substance du corps solide n'exerce aucune influence sur la hauteur à laquelle le liquide s'y élève. L'élévation de l'eau entre des disques de buis, des lames d'ardoises, de verre, est complétement semblable à celle qu'on remarque entre les lames de laiton (Hagen); et, pour d'autres liquides dont les molécules sont absolument semblables, la même loi pourrait être admise en théorie : mais pour ces liquides qui tiennent des corps étrangers en dissolution, il doit, précisément à cause de la présence de ces substances, survenir une modification dans l'attraction capillaire, parce que, par leur présence, la cohésion du liquide est changée, et peut-être plus encore parce que ce liquide cesse d'être uniforme, si la paroi attractive a acquis, pour les molécules du corps dissous, une attraction autre que pour les molécules du liquide dans lesquelles s'est faite la dissolution.

Il résulte de ce qui précède que le mélange de deux liquides est l'effet d'une attraction chimique; autrement, comment serait-il possible que des combinaisons chimiques, telles que la dissolution d'un sel dans l'eau, puissent être détruites par un simple mélange, et que par là une attraction chimique puisse être suspendue?

Deux liquides d'une composition chimique différente, qui peuvent se mélanger, et qui, par conséquent, sont animés l'un pour l'autre d'une force d'attraction chimique, se mélangent dans tous les points par lesquels ils sont en contact; le nombre des points de contact est augmenté, dans un temps donné, par le mouvement et par l'agitation, et alors la production d'un mélange uniforme est accélérée.

Deux liquides ayant le même poids spécifique, ou mieux, une pesanteur différente, se laissent superposer avec quelque

précaution; ceci est, relativement au temps, le cas le plus défavorable au mélange, puisqu'il n'y a que de petites surfaces en contact; mais, dans tous les points où cela a lieu, il n'est plus possible, dans un court laps de temps, de distinguer de limite entre les deux.

Dans un vase cylindrique contenant de l'eau salée, les molécules de sel sont attirées à la surface et supportées par les molécules d'eau qui sont sur les parois et à partir de la surface, vers le fond. Les molécules attractives manquent au-dessus de la face supérieure.

Quand la face supérieure est mise en contact avec de l'eau pure, il est donc évident qu'aux forces existant déjà, vient se joindre une force nouvelle qui agit en sens opposé; c'est l'attraction des molécules d'eau qui surnagent, pour les molécules de sel de l'eau salée, et *vice versâ* (celle des molécules de sel pour les molécules d'eau qui ont avec elles des points de contact).

Comme, par conséquent, la force avec laquelle les molécules de sel et d'eau s'attirent est absolument la même pour toutes les directions, qu'ainsi les molécules de sel n'ont pas une attraction plus forte pour les molécules d'eau de l'eau salée, que les molécules d'eau de l'eau pure, arrivées au contact des molécules de sel (de l'eau salée), n'ont pour elles, il en résulte, naturellement, une compensation entre les forces actives; il se fait une véritable distribution des molécules de sel aux molécules d'eau qui sont en contact, et réciproquement, des molécules d'eau aux molécules de sel sur tous les points de contact.

Dans le lieu où l'eau pure et l'eau salée se rencontrent, se forme, de cette manière, un mélange uniforme d'eau salée et d'eau pure, qui est en rapport supérieurement avec l'eau pure, inférieurement avec l'eau salée.

Entre ces trois couches, dont la supérieure ne contient point de s[illegible] eure peu d'eau, apparaît une nouvelle division; [illegible] ient du sel en perd, celle qui n'en

contient pas en reçoit, et de cette manière le sel et l'eau se distribuent uniformément, et peu à peu dans tout le liquide.

Vient-on à remplir l'une des branches du tube, en U, *fig.* 7, jusqu'en *a*, avec de l'eau salée colorée en bleu et l'autre avec de l'eau pure; au bout de quelques jours, l'eau incolore est colorée en bleu et la proportion de sel est la même dans les deux branches. Il a été dit plus haut que dans un tube, fermé à l'une de ses extrémités par une membrane animale, rempli d'eau salée étendue et exposé à l'évaporation libre, le sel ne se dépose en cristaux sur la face extérieure de la membrane, que lorsque tout le liquide du tube a atteint le maximum de saturation. L'eau s'évapore sur la face externe de la membrane, mais il ne se dépose pas de sel tant que sa face interne est en contact avec du liquide qui peut encore en dissoudre, et de cette manière, les molécules de sel plus lourdes se dispersent à travers le liquide vers la partie inférieure, ou bien si l'on veut, les molécules d'eau qui peuvent encore prendre du sel en dissolution montent vers la face supérieure de la membrane animale.

La dispersion du sel dans l'eau se fait de la même manière que le changement du fer doux en acier et en fer cassant. Des barres de fer battu sont maintenues à la température rouge entre des couches de charbon, aux dépens desquelles la face superficielle du fer en contact se charge de carbone et passe à l'état de carbure de fer; la couche de fer pur qui succède à la couche superficielle, dont l'affinité pour le carbone est absolument la même, reçoit du carbone de la couche qui lui est supérieure et en communique à celle qui lui est immédiatement inférieure. Ce procédé, continué assez longtemps, n'a de limite que dans la distribution uniforme et égale du carbone dans toutes les couches, c'est-à-dire dans la saturation de ces couches.

Un morceau de fer battu chauffé au rouge et mis en

contact, pendant quelques minutes, avec de la fonte (carbure de fer), est transformé instantanément en acier dans les points de contact. Le mélange des liquides repose sur une cause semblable, et nous pouvons nous imaginer que leur mouvement de dispersion est réciproque, précisément parce que leurs molécules sont mobiles dans tous sens, que, par conséquent, les molécules de sel se portent, selon leur attraction, autant vers les molécules d'eau que celles-ci vers les molécules d'eau salée.

D'une dissolution de sulfate de cuivre (vitriol bleu) dans de l'ammoniaque liquide, qu'on verse dans un grand vase cylindrique et sur laquelle on verse une couche d'alcool, se sépare peu à peu tout le sulfate de cuivre ammoniacal, si on empêche la formation d'une croûte qui s'opposerait au contact des deux liquides; la dissolution, de bleu d'azur qu'elle était, devient incolore, pendant que par la dispersion de l'alcool, il s'y forme un mélange dans lequel le sel est insoluble.

La persistance du mélange de deux liquides dépend du degré de leur attraction; l'inégale mobilité des molécules de l'un ou de l'autre liquide y exerce une influence favorable ou défavorable.

Si l'un des liquides est plus lourd que l'autre, ou d'une composition plus visqueuse, plus filante, il faudra beaucoup plus de temps pour que les éléments du liquide plus lourd ou plus visqueux arrivent du fond à la surface, et, dans ce cas, c'est le poids spécifique, ou la mobilité moindre des molécules liquides, qui est un obstacle au mélange.

Place-t-on le liquide le plus pesant ou le plus visqueux, au contraire, sur le plus léger; tous les deux se mêleront avec rapidité: dans les points où ils se rencontrent l'un et l'autre, se fait un mélange qui, en vertu de la pesanteur, gagne le fond, et par lequel le liquide le plus dense est sans cesse mis [illegible] avec de nouvelles surfaces de liquide.

Nous t[illegible] ment les [illegible] phénomènes dans

la dissolution. Un morceau de sucre jeté au fond d'un verre étroit, dans lequel on verse de l'eau, s'y dissout très-lentement, tandis que le même morceau amené à la surface disparaît avec la plus grande rapidité. Dans le premier cas, on voit se former autour de la molécule de sucre une dissolution sirupeuse et filante, qui protége contre le contact de l'eau celles qui ne sont pas encore dissoutes; dans le second cas, il se forme, à la surface, une dissolution qui s'étend, sous forme de filaments, vers le fond et disparaît peu à peu, pendant que par le changement de place de la dissolution, viennent sans cesse en contact avec les molécules de sucre, de nouvelles molécules d'eau qui peuvent exercer leur pouvoir dissolvant.

Si les membranes et les tissus sont composés d'un ensemble de système de tubes creux et très-étroits, il est évident que si deux liquides différents, mais capables de se mélanger, sont séparés l'un de l'autre par un tissu semblable, ses pores s'empliront de chacun des deux fluides. Dans tous les points où ils arrivent en contact dans la membrane, il se fait un mélange qui continue sur ses deux faces.

Y a-t-il sur l'une des faces de la membrane de l'eau salée, et sur l'autre de l'eau pure; il se formera au milieu ou dans quelque autre point de la membrane, de l'eau salée étendue qui abandonnera du sel à l'eau pure d'un côté, pendant que, de l'autre, l'eau salée concentrée se mélangera avec l'eau salée étendue au milieu de la membrane.

La substance de la membrane n'a aucune part dans ce mélange, précisément parce qu'elle-même ne modifie nullement le lieu et la situation de l'échange des molécules du sel et des molécules de l'eau; car ceci est l'effet de l'affinité chimique qui agit entre les deux espèces de molécules de sel et d'eau.

Ainsi, comme la rapidité du mélange de deux liquides est en rapport avec les surfaces qui, dans un temps donné, sont mises en contact, que les liquides, séparés par une

membrane, ne peuvent arriver au contact que par ses pores, et que le nombre des points de contact est diminué par les parties non poreuses de la membrane, il en résulte, toute autre chose égale d'ailleurs, que, par l'intermédiaire d'un diaphragme, le temps, pour obtenir le mélange de deux liquides, doit être prolongé. Le mélange, en ne tenant pas compte du temps, se ferait, sans membrane, d'une manière tout à fait semblable.

Si l'eau salée, plus lourde, est sur la face supérieure du diaphragme, et l'eau plus légère sur la face inférieure, les deux liquides se mélangent plus lentement que sans l'intervention de la membrane.

Mais, comme une membrane, en supposant que ses pores ne transmettent pas la pression hydrostatique, permet d'amener un liquide plus pesant sur un moins pesant, et de les conserver dans cette position, cette circonstance agit comme moyen d'accélération du mélange; la cause de cette accélération n'est pas dans la membrane, mais dans l'inégale pesanteur spécifique du liquide. La membrane est le moyen de faire agir le poids spécifique sur le mélange. L'avantage que procure le diaphragme dans le mélange de deux liquides différents, séparés par lui, me paraît suffisamment prouvé par ce qui précède.

Pour ce qui concerne le changement de volume des deux liquides qui se mélangent à travers le diaphragme, il faut prendre en considération que le mouillage, le pouvoir absorbant d'un corps solide ou la faculté d'un corps liquide de le mouiller, est l'effet d'une attraction chimique.

Des liquides de nature différente ou d'une composition chimique particulière sont attirés d'une manière variable par les corps solides; ils exercent sur ceux-ci un degré d'attraction variable, et même, si nous changeons la nature chimique des liquides dans un système de tubes capillaires qui en olis, jusqu'à une certaine hauteur, nous modifio nps l'état du liquide. Dans une

substance animale saturée d'eau, la capillarité et l'attraction réciproque l'empêchent de s'écouler; mais si l'attraction des parois des vaisseaux de l'organisme pour l'eau est amoindrie par le mélange de celle-ci avec de l'alcool ou par la dissolution d'un sel, alors s'écoule une partie de l'eau. A cela il faut ajouter que l'eau qui est absorbée par une substance animale exerce, lors de sa pénétration dans les tubes capillaires, une certaine pression, conséquence de son attraction pour ceux-ci, et par laquelle les tubes sont gonflés et dilatés; ces molécules liquides cèdent à une pression opposée, produite par les parois élastiques des vaisseaux, et au moyen de laquelle, l'attraction des molécules liquides étant amoindrie par une nouvelle cause, la quantité du mélange qui s'écoule augmente.

Les parois attractives des vaisseaux organiques se comportent avec l'eau, de la même manière qu'un sel qui est dissous dans un fluide aqueux; par l'addition d'alcool ou d'un autre liquide, l'eau se sépare plus ou moins parfaitement des parois du vaisseau, ou celles-ci de l'eau.

Si la substance animale avait autant d'affinité pour le mélange qui vient de se faire, qu'elle en a eu pour l'eau pure, le volume du liquide ne changerait pas; le mélange se ferait, mais il ne s'écoulerait pas d'eau d'une manière appréciable.

Une membrane, saturée d'eau, que nous mettons en contact avec l'alcool, se contracte, une partie de l'eau se sépare de la substance animale; mais il reste toujours dans la membrane une certaine quantité d'eau qui répond à son degré d'attraction pour la membrane et pour l'alcool, absolument comme les dissolutions de plusieurs sels qui ont une puissante attraction pour l'eau (métaphosphate et phosphate acide de soude) et qui y sont insolubles, sont séparées, par l'addition d'alcool, en deux couches liquides, dont l'une plus lourde (ne renfermant qu'une faible proportion d'alcool) est une dissolution de sel dans l'eau, dont

l'autre, plus légère, est un liquide riche en alcool. L'alcool et le sel se partagent dans l'eau de la dissolution.

Si nous ajoutons à un mélange de parties égales d'eau et d'acétone une certaine quantité de chlorure de calcium anhydre, les premières parties ajoutées fondent, elles se dissolvent complétement dans le mélange. Mais si l'on augmente cette quantité de chlorure de calcium, il se fait bientôt un partage, deux couches se montrent, dont la supérieure est de l'acétone aqueux, l'inférieure une solution étendue d'acétone et de chlorure de calcium. Ajoute-t-on encore une plus grande quantité de chlorure de calcium; on enlève de l'eau à l'acétone aqueux qui surnage, et avec une quantité déterminée de chlorure de calcium l'acétone finit par ne plus retenir d'eau.

Si nous nous imaginons que des deux couches qui se sont formées au commencement (dont l'une est de l'acétone étendu d'eau, l'autre une solution aqueuse de chlorure de calcium), l'une, notamment la couche de chlorure de calcium, soit en contact avec de l'air sec se renouvelant sans cesse, l'eau de cette solution de chlorure de calcium s'évaporera; par cette perte d'eau, elle deviendra plus concentrée, et, par suite de cette concentration, elle pourra absorber une nouvelle quantité d'eau de l'acétone aqueux, et cela se continuera jusqu'à ce que l'acétone ne contienne plus d'eau.

Si, à la place du chlorure de calcium, nous employions une membrane animale, et de l'alcool étendu d'eau à la place du mélange d'acétone et d'eau, nous aurions, par là, le plus bel exemple d'attraction inégale que la subtance animale exerce sur deux liquides mélangés.

Il est reconnu, par les expériences de Sömmering, que l'esprit-de-vin, à un degré donné, étant enfermé dans une vessie et exposé à l'évaporation de l'air, perd seulement de l'eau, et qu'i[illegible] en définitive dans la vessie, que de l'alcool exen[illegible] exempt d'eau. Lorsqu'on em-

ploie de l'esprit-de-vin concentré, la surface extérieure de la vessie reste sèche; s'il est très-étendu, elle devient humide et laisse évaporer avec l'eau aussi de l'alcool; par l'inégale attraction chimique de la vessie, pour l'eau et pour l'alcool, apparaît ici évidemment une complète séparation. L'eau du mélange est absorbée, elle s'évapore à la face extérieure de la vessie, l'alcool y reste. Jusque aujourd'hui on ne connaît aucun corps qui puisse remplacer la vessie pour produire ce résultat; et, en effet, l'affinité des matières gélatineuses pour l'eau doit surpasser celle de toutes les autres substances animales, puisqu'une différence de quelques degrés de température suffit déjà pour convertir en gélatine une dissolution parfaite de ces matières.

Tous les observateurs qui ont fixé leur attention sur les phénomènes d'endosmose, et qui en ont cherché une explication, sont d'accord en cela, qu'une des conditions de changement de volume de deux liquides qui, séparés par une membrane, se mélangent l'un avec l'autre, doit être recherchée dans cette membrane.

Magnus reconnaît : « que les parties de chaque dissolu-
» tion, par exemple celles d'un sel dans l'eau, sont unies
» avec plus de force que celles du liquide dissolvant, par
» exemple celles de l'eau; par conséquent, la dissolution
» serait moins fluide, et traverserait les orifices très-
» étroits plus difficilement que l'eau, en supposant que les
» parois des pores se comportassent d'une manière égale
» pour les deux : et de là découlerait que, plus une disso-
» lution est concentrée, plus elle passe difficilement à tra-
» vers ces mêmes pores.

» Cherchons, maintenant, continue Magnus, à éclairer
» les phénomènes de l'endosmose à l'aide de ces données
» [qui sont entièrement exactes, et qui peuvent être prou-
» vées par un grand nombre de dissolutions salines, comme
» il découle des expériences faites à l'aide de la *fig.* 1,

» quoique, d'après les recherches de M. Poiseulle, il doive » exister beaucoup d'exceptions (1)].

» La solution saline pénétrera dans les pores de la mem- » brane tout comme l'eau, et cette solution saline, à cause » de l'attraction réciproque, passera des pores dans l'eau, » tout comme celle-ci dans la dissolution, et cela, jusqu'à » ce qu'enfin un équilibre complet soit établi. Comme, de » plus, la force qui attire l'eau vers la dissolution saline est » complétement semblable à celle qui tend à mettre en » contact la dissolution avec l'eau, il passerait autant d'eau » que de solution saline à travers la membrane, si les » deux liquides pouvaient traverser les pores avec une » égale facilité; mais comme ce n'est pas là le cas, une force » différente est nécessaire pour faire passer les deux liquides » par les pores; ou bien, une force égale agissant, des » quantités inégales des deux passeront dans le même » temps: par conséquent, il passera de celui qui est le » plus léger, à savoir de l'eau, plus vers la dissolution » saline que de celle-ci vers l'eau; et, de là, le niveau des » deux liquides changera, si aucune autre force n'empêche » ces changements (2). »

D'après les considérations précédentes, l'eau salée et les particules d'eau se trouvaient, dans les pores de la membrane, dans un état de mouvement, et la force motrice est attribuée à l'attraction chimique que possèdent les éléments de la dissolution saline pour les molécules d'eau de l'eau pure; et *vice versâ*, celles-ci pour ceux-là. La rapidité inégale qui, dans un temps donné, fait passer plus d'eau vers la dissolution saline que d'eau salée (ou des particules de sel) vers l'eau pure, est expliquée, par Magnus, par l'obstacle inégal que la substance animale

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, pages 84 et suivantes.

(2) *Annales* [illegible] ome X, page 164.

oppose au passage ou à la transsudation de la dissolution saline.

Quelque étroit que puisse être le tube dans lequel des molécules sont mises en mouvement par une force extérieure, on peut toujours supposer que celles qui sont immédiatement en contact avec les parois du tube ne sont pas animées du mouvement, ou qu'elles n'ont qu'une vitesse très-faible; et la vitesse de transsudation doit être une fonction de la cohésion, indépendante, dans tous les cas, des parois du tube.

Si donc la transsudation de l'eau sur l'un des côtés de la membrane est expliquée par l'attraction des molécules de sel pour l'eau, la transsudation de l'eau salée sur l'autre côté, par l'attraction des molécules d'eau pour les molécules de sel, il est impossible d'expliquer comment de l'eau salée et de l'eau peuvent, dans un seul et même tube, se mouvoir avec une vitesse inégale dans une direction opposée; deux liquides qu'on a supposés avoir une attraction l'un pour l'autre, c'est-à-dire être susceptibles de se mélanger. L'attraction doit s'exercer d'une manière semblable dans le tube et au dehors, et, d'après cela, on devrait penser qu'alors que les deux liquides se sont mélangés, le mélange ne puisse plus se mouvoir que dans une seule direction avec une vitesse moyenne.

Admettons qu'il se forme un mélange dans les orifices béants des pores et des tubes, ou dans quelque autre partie de la membrane; il est difficile de concevoir pourquoi les parties du sel ne tendent pas à se porter vers l'eau, ou les molécules d'eau vers le sel, puisque l'attraction réciproque doit être considérée comme étant semblable. L'affinité chimique n'altère pas la transsudation.

Suppose-t-on qu'il ne se meuve, dans certains pores, que de l'eau salée, et dans d'autres que de l'eau pure? Le phénomène n'aurait pas lieu, si tous les pores étaient remplis d'eau ou d'eau salée, ou si le tube était fermé par une membrane

double, triple ou quadruple ; mais les propriétés de la vessie se montrent avec la membrane la plus fine comme avec la plus épaisse, et une couche triple ou quadruple ne modifie d'aucune manière le résultat définitif (1).

L'influence que la nature du diaphragme, ou son attraction pour les liquides qui le touchent, exerce sur ce phénomène, se *démontre* par la comparaison de l'effet d'une membrane animale avec celui d'une lame mince de caoutchouc. Le volume d'alcool augmente dans un tube fermé par une membrane animale, et mis en contact avec de l'eau pure ; il passe plus d'eau vers l'alcool que d'alcool vers l'eau.

Ferme-t-on le même tube à l'aide d'une membrane munie de caoutchouc, sans changer aucune des parties de l'appareil ; le volume de l'alcool diminue et celui de l'eau augmente.

---

(1) Pour ce qui concerne l'opinion, que dans le mélange d'une solution saline avec de l'eau pure, les deux liquides étant séparés par une membrane, des parties de sels seulement se portent à travers les pores de la membrane vers l'eau pure, et des molécules d'eau seulement vers la solution saline, les expériences suivantes peuvent donner là-dessus quelque éclaircissement. Pour arriver à une plus grande exactitude, tous les termes de comparaison ont été pris par une pesée à la balance. On se servait à ce sujet de l'appareil *fig.* 3. Le tube contenait $8^{gr},67$ de dissolution saturée de sel marin, dans laquelle il y avait 2,284 de sel et 6,38 d'eau. Après vingt-quatre heures elle avait augmenté en poids de 1,79 ; la proportion de sel ne s'élevait plus qu'à 0,941 de sel ; par conséquent il a été abandonné 1,343 de sel et reçu 3,13 d'eau. D'après cela, 1 atome de sel et 15 atomes d'eau se seraient croisés ; ce qui n'est pas possible, puisque 1 atome de sel de cuisine a besoin pour sa solution de 18 atomes d'eau (10 parties de sel, 27 parties d'eau). Le poids de l'eau pure dans le récipient était de $19^{gr},26$ ; le poids de l'eau salée est, par rapport à l'eau pure, comme 1 : 2,22. Dans une autre expérience dans laquelle le poids de l'eau salée, dans le tube, se trouvait avec l'eau pure du récipient dans le rapport de 1 : 7,99, le tube d'eau salée avait augmenté de $0^{gr},822$ ; le liquide du tube contenait avant l'expérience 0,947, après vingt-quatre heures, 0,148 de sel ; il avait donc reçu 1,621 d'eau, e[illegible]99 de sel. Pour 1 atome de sel qui passait du tube dans le récipi[illegible]3 atomes d'eau de celui-ci dans l'eau salée de celui-là (pou[illegible]poids de sel = 1 atome, 118 d'eau).

Toutes les circonstances du mélange des deux liquides sont restées les mêmes; le diaphragme seul était changé.

Si l'on remplit d'eau salée un tube fermé par une vessie, *fig.* 8, et si on le plonge dans de l'eau pure, de telle manière que la membrane et l'eau ne soient en contact que par une seule goutte, le volume de l'eau salée augmentera; celle-ci gagnera en hauteur dans le tube comme si la vessie plongeait dans l'eau; mais la goutte diminuera de plus en plus, jusqu'à ce qu'enfin, après deux ou trois heures, il se montre une complète séparation : la goutte se sera détachée de l'eau (1).

Si, dans cette expérience, la cause du changement de volume résidait dans l'obstacle inégal que le diaphragme oppose au passage des deux liquides, l'attraction étant égale sur les deux faces (à force égale), le phénomène décrit resterait inexplicable, car un obstacle est bien capable d'arrêter un mouvement, mais non d'en produire. Nous voyons aussi l'eau monter dans cette expérience, et la séparation de la goutte ne peut être que la suite d'une forte attraction qui a son siége dans la substance du diaphragme.

Si la faculté des corps solides d'être mouillés par des liquides est l'effet d'une attraction chimique dont l'intensité varie selon les différents liquides, il en découle naturellement que, si un corps poreux est saturé avec un liquide et mis en contact avec un second liquide qui possède pour la substance de celui-là une plus forte attraction, le premier liquide doit être chassé des pores, même en l'absence de toute pression hydrostatique; il est tout à fait indifférent que les deux liquides se mélangent ou non.

On peut admettre que l'attraction du deuxième liquide,

---

(1) Verse-t-on dans un tube de $\frac{1}{2}$ de pouce de diamètre, et fermé par un diaphragme, autant de mercure qu'il faut pour couvrir la surface entière de la membrane, puis vient-on à le remplir d'eau salée et à le plonger dans l'eau pure; le volume de l'eau salée augmentera précisément comme si le mercure n'y était pas.

ayant une affinité plus grande surpassant celle de l'autre, est semblable à la pression de la colonne de mercure dont on a besoin pour faire passer le second liquide à travers le corps poreux.

Ferme-t-on un tube cylindrique par l'une de ses extrémités avec une membrane très-mince, qui, pendant vingt-quatre heures d'immersion dans une dissolution concentrée de sel marin, est saturée, essuie-t-on ensuite soigneusement la face externe avec du papier brouillard, et verse-t-on enfin quelques gouttes d'eau pure dans le tube, de manière à en couvrir la face interne de la membrane ; on voit, après quelques instants, la face externe se couvrir de quelques gouttes d'eau salée : c'est que de l'eau salée s'écoule des pores de la membrane.

Une épaisse vessie de bœuf imbibée d'huile se comporte, vis-à-vis de l'eau, d'une manière tout à fait semblable. L'huile est exprimée hors des pores de la membrane par l'eau pure, qui prend sa place.

Si la vessie est mise en contact avec de l'eau pure, elle en absorbe une certaine quantité : ses pores sont-ils remplis d'eau salée, et l'une de ses faces couverte d'eau pure ; celle-ci se mélange avec l'eau salée dans les pores de la vessie ; sur la face en rapport avec l'eau, se forme de l'eau salée étendue, qui, étant en contact avec la couche la plus voisine d'eau pure, se mélange avec elle, et, de cette manière, les couches successives d'eau reçoivent, à partir de la membrane, une certaine quantité de sel.

Dans l'intérieur du diaphragme se forment, de la même manière, vers la face qui est en contact avec l'air, des mélanges qui contiennent des proportions inégales de sel ; si nous considérons la vessie, qui sert de diaphragme, comme composée de plusieurs couches, celles-ci reçoivent toutes, de la surface en contact avec l'eau, une certaine quantité de ce liquic [illegible] he la plus externe, en contact avec l'air, en reç [illegible] lle est la plus riche en sel.

La cause du mélange est l'affinité chimique des molécules de sel pour les molécules d'eau qui viennent se mettre en contact; cette force attractive est la même sur les deux faces, mais l'attraction de la substance est plus grande pour le liquide le plus riche en eau, ou pour celui qui est le plus pauvre en sel. Par suite de cette différence d'attraction des liquides pour la substance du diaphragme, une partie du mélange est exprimée de ses pores; la dissolution saline la plus étendue prend la place de la plus concentrée, une partie de celle-ci transsude, et avec elle, une certaine quantité de cette partie de l'eau qui s'est mélangée avec la couche la plus externe; il s'écoule de l'eau salée et de l'eau par la face qui présente le plus faible obstacle à sa sortie. L'écoulement vers la face couverte d'eau pure est empêché par l'attraction plus forte, que la dissolution saline la plus étendue possède pour la substance de la vessie.

Si l'on enlève l'eau salée qui a transsudé sur une face de la vessie (qui avait reçu de l'eau), et si l'on met à sa place de l'eau salée plus concentrée, et qu'en même temps la dissolution étendue soit enlevée sur l'autre face et remplacée par une autre plus étendue encore, le même phénomène se reproduit. Il s'établit une différence stable, et il se forme un état durable de mélange et de transsudation, jusqu'à ce que les deux liquides aient, sur les deux faces, une composition semblable ou presque semblable.

Si l'on considère que les deux liquides mouillent le diaphragme d'une manière inégale, il en découle naturellement, qu'à l'attraction chimique que les parties dissemblables des liquides ont les unes pour les autres, s'ajoute, avec l'attraction plus forte de l'eau pour la cloison membraneuse, une cause qui accélère sa mobilité ou sa faculté de transsudation; ce qui doit avoir pour effet que l'un exsude en plus grande quantité que l'autre dans le même temps.

Les expériences, *fig*. 3, rendent compte de ce phénomène, et montrent, en outre, que l'échange des liquides sur les deux faces de la membrane dépend évidemment de leur densité inégale. Tant que la différence dans la composition (qui peut être appréciée ici par le poids spécifique) est très-grande, la variation de volume (l'augmentation de l'un et la diminution de l'autre) a lieu avec rapidité; mais, à la fin, quand elle devient très-faible, les deux liquides se mélangent sans qu'une modification de volume reste appréciable plus longtemps, évidemment parce que l'attraction de la membrane pour les mélanges ne diffère pas sensiblement sur les deux faces, quoiqu'ils soient encore distincts quant à leur poids spécifique.

Dans le dernier résultat, l'action que des liquides de nature différente exercent sur la substance des tissus de l'économie animale, au moyen de laquelle leur mélange est accompagné d'un changement de volume, cette action ressemble à une pression mécanique qui est plus forte sur une face que sur l'autre.

Le tube, *fig*. 9, dont la partie élargie est fermée au moyen d'une vessie, étant rempli d'eau salée jusqu'en *a*, si on verse du mercure dans la partie effilée du tube, jusqu'à ce que son poids finisse par faire exsuder des gouttelettes fines à travers les pores de la vessie, puis qu'on enlève du mercure jusqu'à ce que la transsudation ne soit plus sensible, enfin qu'on place cet appareil dans un récipient qui contient de l'eau colorée par la teinture d'indigo, on reconnaîtra que le niveau du mercure ne change pas. En retirant, avec précaution, le tube du liquide bleui, après une ou deux heures environ, on voit que, dans la partie supérieure de la branche élargie, qui contient l'eau salée incolore, s'est formée une couche d'un bleu obscur qui nage sur une autre incolore. Après un temps plus long, on voit la couleur bleue se disp[illegible] en plus de haut en bas, jusqu'à

ce qu'enfin l'eau salée ait pris une couleur bleue uniforme.

Comme on le voit facilement par ce qui précède, les deux liquides se mélangent, comme si l'eau salée n'eût pas été soumise à une pression, car une pression mécanique n'exerce aucune influence sur le mélange; mais, par suite de cette pression sur la membrane, le mélange se fait sans variation de volume. La pression mécanique que l'eau, en vertu de son affinité plus grande pour la vessie, exerce sur l'eau salée contenue dans les pores du diaphragme, est maintenue en équilibre par la colonne de mercure; ou, ce qui est absolument la même chose, il en sort autant d'eau salée qu'il y entre d'eau pure.

Supposons la colonne de mercure enlevée, l'élévation de l'eau salée dans le tube effilé s'explique sans plus amples détails. Vient-on à fermer aux deux extrémités, par une membrane, un tube court, rempli d'eau salée ou d'alcool (disposition qui doit représenter une cellule), et vient-on à la suspendre dans un vase d'eau pure; les deux surfaces membraneuses prennent une forme convexe, elles se gonflent, mais sans se crever. Lorsque la pression croissante, produite par la pénétration de l'eau à l'intérieur, fait équilibre à l'affinité de l'eau pour la membrane, et s'oppose ainsi à la pénétration de celle-ci, l'échange se fait alors sans autre modification de volume.

La plupart des corps poreux produisent les phénomènes qui viennent d'être décrits, si leurs pores sont tellement fins qu'une pression hydrostatique faible n'est pas transmise par eux. Ils se montrent également avec les diaphragmes d'argile (1) (comme ceux qui servent pour les

(1) Je regarde comme assez important de mentionner, à cette occasion, que l'argile poreuse prend dans ses pores des volumes différents d'eau salée et d'eau.

Dans des expériences particulières, des plaques argileuses (de porcelaine

appareils galvaniques), la membrane interne des gousses de pois et de haricots, le liber encore jeune, l'enveloppe des grains de raisin, celle des tubercules de la pomme de terre et celle des pommes, la membrane interne de la capsule séminale du baguenaudier, etc.; mais les tissus de l'économie animale surpassent tous les autres en activité. A leur affinité inégale se joint un pouvoir absorbant inégal pour des liquides de nature différente; pouvoir par lequel leur action, sur la variation de volume pendant le mélange, est augmentée.

Si un tube, fermé par une membrane et rempli d'eau, est plongé dans l'alcool ou l'eau salée, il se forme dans tous les points où l'eau salée ou l'alcool sont en contact avec le diaphragme saturé d'eau, un changement dans la composition de ce dernier. Si l'alcool, ou l'eau salée, se mélangent avec l'eau contenue dans ses pores béants, le pouvoir absorbant du diaphragme pour l'eau diminuera

---

légèrement cuite) furent plongées dans l'eau pure pendant vingt-quatre heures, essuyées au bout de ce temps avec du papier brouillard, et l'augmentation de poids (la quantité d'eau imbibée) fut déterminée par la balance. La même lame d'argile fut ensuite soigneusement séchée, puis trempée pendant vingt-quatre heures dans une dissolution saturée d'eau salée, et la quantité absorbée fut déterminée de la même manière. Dans une deuxième série d'expériences, les lames d'argile furent plongées dans l'eau salée et dans l'eau pure, portées sous la machine pneumatique, et maintenues pendant vingt-quatre heures sous une pression manométrique de 8 lignes.

Dans l'air, sous la pression ordinaire, les lames d'argile augmentèrent :

| | En poids. | | En volume. | |
|---|---|---|---|---|
| | Eau. | Eau salée. | Eau. | Eau salée. |
| 100 parties en poids d'argile. | 15,4 | 14,6 | 15,4 | 12,2 |
| 100 parties en poids d'argile. | 11,8 | 11,6 | 11,8 | 9,7 |

Dans l'air vivifié, elles augmentèrent :

| | En poids. | | En volume. | |
|---|---|---|---|---|
| | Eau. | Eau salée. | Eau. | Eau salée. |
| 100 parties [illegible]gile. | 16,5 | 16,8 | 16,5 | 14,0 |
| 100 parties [illegible]. | 13,8 | 13,8 | 13,8 | 11,5 |

coup de cas comme si les liquides contenaient deux substances de nature différente.

Quoique les expériences faites jusqu'à ce jour par Fischer (qui signala le premier ces phénomènes), MM. Magnus, Dutrochet et par d'autres, de même que leurs résultats, ne peuvent pas être comparés, puisque les appareils dont on s'est servi ne fournissaient que des changements de volume relatifs; cependant l'appréciation de quelques-uns d'entre eux présente une certaine importance.

Par l'emploi d'acide sulfurique étendu (du poids spécifique de 1,093) et d'eau, le volume de l'acide sulfurique augmente à 10 degrés centigrades; l'acide sulfurique a-t-il pour poids spécifique 1,054, c'est le volume de l'eau qui augmente.

De l'acide tartrique étendu (11 acide cristallisé et 89 d'eau) et de l'eau se mélangent sans changement de volume : avec une plus grande proportion d'acide, c'est la dissolution acide qui augmente; pour une plus faible, c'est le volume de l'eau qui s'accroît.

Des dissolutions d'albumine animale, de gomme, de sucre, de blancs d'œuf, séparées de l'eau par une membrane animale, augmentent de volume; mais, pour ces diverses solutions, même dans le cas où elles ont un poids spécifique égal, l'augmentation de volume est très-variable. Pour une dissolution d'albumine, d'un poids spécifique de 1,07, l'augmentation de volume est de 3; pour la gomme, de 5; pour le sucre, de 11, et pour le blanc d'œuf, de 12.

Si une dissolution de sucre (18 d'eau, 1 de sucre) est séparée de l'eau par une membrane, son volume augmente; ajoute-t-on à la dissolution sucrée 1 d'acide oxalique, c'est au contraire le volume de l'eau qui augmente; la quantité de sucre [illegible] double, alors les deux liquides se mélangent à tr[illegible]ragme sans changement de volume.

Une dissolution de sucre, séparée d'une dissolution d'acide oxalique, s'élève dans le même temps à une hauteur trois fois plus grande que par l'emploi de l'eau pure (M. Dutrochet).

De ces expériences découle comme résultat général (ce qui d'ailleurs a besoin d'une confirmation), que, de toutes les dissolutions de substances organiques, c'est pour celle d'albumine qu'une membrane animale a la plus faible capacité d'absorption ou d'imbibition, et qu'une faible proportion d'acide minéral ou organique augmente la transsudation de l'eau et celle des dissolutions de plusieurs substances organiques (1).

La rapidité du mélange de deux liquides séparés par une membrane dépend de l'épaisseur de celle-ci, et elle est en rapport direct de la rapidité avec laquelle le mélange, qui se forme dans les pores et sur les deux faces de la membrane, change de position, et avec laquelle la différence primitive dans la composition des deux liquides se renouvelle.

Si nous nous représentons un tube formé par une membrane (par exemple un intestin) et rempli d'eau, et que nous supposions que, par l'intervention d'une force dynamique, un courant d'eau salée circule autour de cet intestin, il résulte de ce qui précède, que l'augmentation en volume de l'eau salée (la transsudation de la quantité correspondante d'eau) devra se faire dans un temps beaucoup plus court que si l'eau salée n'était pas en mouvement.

---

(1) Pour ne pas être conduit, dans ces recherches, à des résultats erronés, il faut éviter l'emploi de tous les liquides qui modifient la membrane animale dans sa composition chimique; on peut ranger parmi ceux-ci particulièrement : les acides d'une certaine concentration, l'azotate d'argent, les sels de plomb, le chlorure d'or, le chlorure d'étain, l'acide chromique, le chromate acide de potasse, l'acide stannique, etc. En général, les propriétés des membranes animales se modifient déjà après quelques jours d'immersion dans l'eau pure, et alors elles propagent, par leurs pores, une pression hydrostatique beaucoup plus faible; elles doivent donc être rejetées pour ces expériences.

La rapidité de transsudation diminuera avec la différence de composition des deux liquides (différence dans la proportion de sel); au commencement, elle sera au maximum et elle diminuera à mesure que l'eau salée deviendra plus étendue (par la transsudation de l'eau).

Il faut, par conséquent, que l'action soit la plus grande quand l'eau, qui s'est mêlée avec l'eau salée, est constamment enlevée de manière que la concentration de la dissolution saline reste invariable. Si nous supposons, en outre, que la membrane est difficilement perméable à l'un des liquides, tandis qu'elle absorbe l'autre facilement dans ses pores, et en prenant en considération que ce second liquide, à son entrée dans les pores de la membrane, en vertu de l'attraction de ses parois, gagne une certaine vitesse qui lui permet de s'extravaser hors du canal où des pores, de telle manière qu'il les remplisse complétement et qu'il soit ainsi en contact direct avec celui qui les baigne en dehors, il faut, quand ce second liquide se meut avec une certaine vitesse, devant les espaces intercellulaires, que le fluide absorbé pendant le mélange suive la direction de son courant, il faut qu'il se fasse une transsudation rapide du second vers le premier, une véritable aspiration comme par une pompe.

Nous connaissons un appareil de cette nature, la forme la plus parfaite dans l'économie animale. Les vaisseaux sanguins contiennent un liquide auquel leurs parois, dans l'état normal, sont beaucoup moins perméables qu'à tous les autres fluides de l'économie : le sang s'y meut avec une certaine rapidité; il est, à l'aide d'un appareil particulier (l'appareil urinaire), maintenu constamment au même degré de concentration.

Tout le canal intestinal est enveloppé de ce système de vaisseaux sanguins et tous les liquides, en tant qu'ils possèdent la fac[illegible] absorbés par les parois des intestins grêles et pa[illegible] sanguins qui rampent autour

trois verres de cette eau; un sentiment de plénitude, de l'oppression et de la pesanteur dans l'estomac indiquent que de l'eau qui contient une proportion de sel semblable à celle du sang exige un temps plus long pour passer dans les vaisseaux sanguins.

Vient-on enfin à ingérer de l'eau salée, dont la proportion de sel est un peu plus grande que celle du sang; il survient une purgation plus ou moins active.

L'action de l'eau salée est triple suivant sa proportion de sel. L'eau de source est absorbée avec le plus de facilité par les vaisseaux sanguins; ceux-ci ne montrent qu'un faible pouvoir absorbant pour de l'eau qui possède du sel dans une proportion semblable à celle du sang. Un liquide encore plus chargé de sel ne passe pas par les voies urinaires, mais par le tube intestinal.

De la même manière se comportent les solutions salines et l'eau qui, sous forme de clystères, sont portées dans le rectum. De l'eau pure est rapidement absorbée par les parois du gros intestin et rendue par les voies urinaires : mélange-t-on avec l'eau des matières colorées ou odorantes, celles-ci se retrouvent dans l'urine, plus ou moins modifiées; par l'addition d'une petite quantité de cyanoferrure de potassium, on constate facilement sa présence dans l'urine, au moyen d'un fil de fer qui produit du bleu de Prusse. Dans le même laps de temps, les dissolutions salines concentrées sont absorbées en bien moindre quantité que les dissolutions étendues; dans la plupart des cas, elles se mêlent aux matières solides qui sont arrivées dans le gros intestin, et sont rendues sous forme d'évacuations liquides.

Sous ce rapport, tous les sels n'agissent pas uniformément; pour une dose égale, l'action purgative du sel de Glauber et du sel amer est beaucoup plus forte que celle du sel de cuisine, et leur faculté d'être absorbés par la substance des m [illegible] animales paraît être en rapport inverse de cett[illegible] certes à peine besoin de rappeler

d'une manière particulière que l'explication de l'action des purgatifs ne peut pas être restreinte aux résultats mentionnés des dissolutions salines sur l'organisme ; l'exemple cité doit démontrer une propriété physique qui est commune à un grand nombre de sels, et qui paraît être indépendante de l'acide et de la base : en effet, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, la crème de tartre, le sel de Seignette, le phosphate de soude, certaines doses d'émétique produisent un effet semblable à celui du chlorure de sodium, du sel de Glauber et du sel amer, quoique les bases et les acides ne soient pas les mêmes dans ces différents sels.

Des dissolutions de sucre de canne, de sucre de raisin, de sucre de lait et de gomme, en contact avec de l'eau par l'intermédiaire d'une membrane animale, se comportent d'une manière analogue aux dissolutions des sels minéraux mentionnés, sans que, avec une concentration égale, ils produisent une action purgative dans le corps vivant. La cause de cette différence paraît résulter de ce que les sels minéraux, pendant leur parcours dans les intestins et leur fusion avec le sang, ne sont pas changés d'une manière notable dans leur composition ; tandis que les corps organiques, cités plus haut, éprouvent un changement très-rapide, par le contact des parois de l'estomac et sous l'influence du suc gastrique ; changement par lequel est détruit l'effet qu'ils produisent au dehors du corps vivant.

Comme la nature chimique et la propriété dynamique des membranes et des tissus exercent la plus grande influence sur la dispersion des liquides dans l'économie animale, la manière de se comporter de chacune des membranes, selon sa structure particulière, ou des différentes glandes et systèmes vasculaires, mérite d'être examinée à l'aide d'expériences spéciales ; et il pourrait en résulter aisément que, dans la sécrétion du lait, de la bile, de l'urine, de la sueur, les membranes et les parois des cellules jouent un rôle beaucoup plus important que celui qu'on est disposé à leur

accorder; qu'il faille, à côté des propriétés physiques, leur accorder certaines propriétés chimiques, qui les rendent capables d'opérer les décompositions et les combinaisons, de produire de véritables précipités; d'où découlera de soi-même l'influence des agents chimiques, des remèdes et des poisons sur ces propriétés.

Les phénomènes décrits ci-dessus n'appartiennent pas seulement aux tissus de l'économie animale qui fournissent de l'albumine, ils paraissent s'étendre aussi à un grand nombre d'autres qui ne peuvent pas être comparés avec ces derniers.

Ferme-t-on l'une des ouvertures d'un tube cylindrique avec une feuille de papier humide, y verse-t-on une couche de blanc d'œuf d'une épaisseur de quelques lignes, et plonge-t-on ensuite le tube par cette extrémité dans de l'eau bouillante; l'albumine se coagulera, et, après qu'on aura enlevé le papier, il restera un tube fermé par un véritable bouchon d'albumine, qui ne se laissera traverser ni par l'eau pure ni par l'eau salée. Ce tube est-il rempli à moitié d'eau salée et plongé, comme la *fig.* 4 l'indique, dans de l'eau pure; on voit l'eau salée s'élever peu à peu: dans trois à quatre jours l'eau salée augmentera du quart à la moitié de son volume primitif, de la même manière précisément que si le tube était fermé par une membrane très-épaisse.

*Influence de la transpiration cutanée sur le mouvement des liquides dans l'économie animale.*

Si l'ouverture évasée d'un tube de verre, d'environ 30 pouces de longueur, coudé à l'une de ses extrémités et élargi, est fermée par une vessie de bœuf à l'état humide; si ensuite on la fait parfaitement sécher, puis qu'on remplisse le tube de mercure, et qu'on le retourne de manière que l' [illegible] rture étroite plonge dans un récipient plein de merc [illegible] ide tombera jusqu'à une hauteur de

27 pouces et la colonne se maintiendra à cette hauteur. Si la vessie qui obture le tube est intacte, elle montera et elle baissera comme la colonne barométrique.

L'air ne pénètre pas, à travers la membrane sèche, dans le vide de Torricelli qui s'est formé. Si, par une manipulation particulière, on enlève la partie de l'air qui y est contenue et qui peut en être soustraite, on a un baromètre qui ne contient pas plus d'air que n'en contiendrait un tube de même forme, de même calibre, et fermé à la lampe par son extrémité évasée; par la dessiccation de la vessie, les pores qui livrent passage à l'eau, à l'eau salée, à l'huile et même au mercure, sont évidemment clos par l'agglutination de couches superposées qui s'entre-croisent peut-être, de manière que la vessie n'est pas plus poreuse pour les particules d'air que ne l'est un morceau de corne de la même épaisseur.

Verse-t-on de l'eau dans la partie élargie du tube jusqu'en *b*, dans la situation de la *fig.* 10, puis remplit-on complétement la tige effilée de mercure, et renverse-t-on le tube dans un récipient plein de mercure, *fig.* 11; on voit une quantité de petites bulles d'air passer à travers la vessie humide dans le tube : le mercure tombe jusqu'à une certaine limite. La hauteur à laquelle se tient la colonne de mercure dans le tube est inégale, selon l'épaisseur de la membrane : en se servant d'une vessie mince, la colonne descend plus bas qu'en faisant usage d'une vessie épaisse; elle tombe à 12 pouces avec une vessie de bœuf (elle s'élève dans le tube étroit à 12 pouces au-dessus du niveau du mercure dans le récipient), et à 22 ou 24 pouces avec une membrane d'une épaisseur double.

Si on a la précaution de laisser passer, dans la partie élargie du tube, l'eau qui surnage le mercure, de manière que la membrane reste continuellement couverte d'eau, la colonne de mercure reste à une hauteur invariable. Quand elle est, par exemple, à 12 pouces de hauteur, elle persiste

dans ce point, quoique l'eau diminue par une évaporation lente, et elle conserve encore la même hauteur quand toute l'eau s'est évaporée.

La hauteur de la colonne mercurielle dans la branche étroite donne la mesure exacte de la pression qui agit sur la surface de la membrane. La pression dans l'intérieur du tube est plus faible que celle de l'atmosphère ambiante, de la hauteur de cette colonne de mercure.

La différence de niveau du mercure dans le récipient et dans le tube est la limite de la pression en vertu de laquelle l'air pénètre vers l'eau à travers les pores de la membrane, ou en vertu de laquelle les molécules d'eau sont remplacées dans les pores de la vessie par celles de l'air.

Remplit-on d'eau le tube tout entier, plonge-t-on la branche la plus étroite dans du mercure, tandis que la partie élargie et obturée par une vessie est exposée à l'air; le mercure monte dans la branche étroite et s'élève enfin jusqu'au point où il s'était élevé dans l'expérience que nous venons de décrire. Le degré d'ascension est distinct pour chaque membrane, suivant son épaisseur.

Si le diamètre de l'extrémité dilatée et fermée par une membrane animale est de 12 millimètres, et celui de la branche étroite du tube de 1 millimètre, le mercure monte (en se servant d'une vessie de bœuf) dans une heure, suivant la température et l'état hygrométrique de l'atmosphère, à une hauteur qui varie entre 22 et 65 millimètres.

La cause de l'ascension du mercure, dans cette expérience, nécessite à peine un développement particulier.

La membrane est imbibée d'eau; une de ses faces est couverte d'eau, et, par l'autre, elle est en rapport avec un espace qui n'est pas saturé d'humidité. L'eau contenue dans les pores béants de la face tournée vers l'atmosphère s'évapore; l'espace qu'elle occupait est rempli par de l'eau qui succède d[illegible] par suite de leur attraction pour elle. Le volum[illegible]inue dans le tube; il s'y forme un

espace vide, et, en vertu de la pression atmosphérique, le mercure s'élève : l'espace de l'eau évaporée est rempli par le mercure.

Quand le mercure a atteint une hauteur invariable, évidemment, avant la pénétration de l'air, la pression extérieure qui agit sur l'eau contenue dans les pores de la membrane (qui tend à remplacer les molécules d'eau) est semblable à l'attraction que la substance du diaphragme possède pour les molécules d'eau, et que celles-ci ont les unes pour les autres. L'attraction serait-elle moindre; l'air y pénétrerait, et les molécules d'eau ne pourraient pas conserver leur place. L'ascension du mercure, ou bien son mouvement vers la surface de la membrane desséchée par évaporation, est le résultat de la différence de pression atmosphérique, qui est elle-même due à l'évaporation de l'eau; ou bien elle dépend du liquide dont est imbibée la membrane, et du pouvoir absorbant de celle-ci par rapport au liquide.

Une condition essentielle d'efficacité d'une membrane (par rapport à l'ascension d'une colonne liquide) consiste en ce qu'elle soit constamment en contact avec ce liquide; car, sans ce contact, son pouvoir absorbant ne peut pas agir.

Une transsudation énorme d'eau se fait, sous forme de vapeur, par l'évaporation qui a lieu sur la face en contact avec l'air, tandis que sur l'autre face, par suite de l'action capillaire de la membrane, de l'eau est absorbée et retenue avec une force qui fait équilibre à une colonne de mercure de 12 pouces et plus de hauteur (selon l'épaisseur de la membrane).

Ainsi, comme l'ascension du mercure est l'effet de la pression atmosphérique, il est évident que la hauteur à laquelle il monte dépend, jusqu'à un certain point, de la hauteur barométrique.

Dans un tube rempli d'eau et fermé par une membrane

animale, dont le pouvoir absorbant est égal à la pression d'une colonne de mercure de 12 pouces de haut, le mercure montera, par suite de l'évaporation, à 12 pouces, et il restera à cette hauteur tant que la pression atmosphérique est capable de l'y maintenir. Que la pression de l'air extérieur tombe au-dessous de cette limite, la colonne mercurielle tombera de la même hauteur, et s'il y a de l'eau sur le mercure, elle abandonnera la membrane animale.

D'après cela, cette faculté de la membrane persisterait encore invariablement à une hauteur où le baromètre marquerait 12 pouces; mais à une hauteur plus grande, le liquide se séparerait du diaphragme.

Dans une atmosphère dilatée (en supposant qu'elle puisse se charger d'humidité), l'évaporation se fait plus rapidement que dans un air plus condensé. Par là il est évident qu'à de certaines hauteurs, l'action de la membrane est plus forte sur l'ascension du liquide qu'aux bords de la mer. La quantité d'eau évaporée est en rapport direct avec l'espace environnant, la température et la tension correspondante du liquide. Si le tube, *fig.* 10, contient de l'eau jusqu'en *b*, que le reste soit rempli de mercure, et qu'ainsi il soit retourné et plongé dans un récipient renfermant du mercure, celui-ci, comme nous l'avons dit, s'élève à une hauteur invariable; si, dans cette position, on plonge ensuite l'extrémité dilatée du tube, qui est fermée à l'aide d'un diaphragme, dans un vase plein d'eau, et qu'on l'y maintienne, *fig.* 12, on voit, dans peu de temps, la colonne de mercure baisser dans la branche étroite. Si la colonne mercurielle est à 12 pouces au-dessus du niveau du mercure dans le récipient, elle baissera dès que la membrane est mise en contact avec l'eau, par exemple de 3 à 4 pouces; elle restera à une hauteur de 9 à 8 pouces, sans qu'un abaissement plus considérable se fasse remarquer, pendant les douze heures suivantes. L[illegible]nt de la colonne mercurielle est produite par l'[illegible]e par la membrane dans le tube,

en vertu de la pression plus grande à l'extérieur du tube que dans son intérieur.

Pour chasser les molécules d'eau contenues dans les pores de la membrane par d'autres molécules d'eau, il est évidemment nécessaire d'une pression beaucoup plus faible que par l'intervention de molécules d'air. Dans l'un des cas où les deux faces de la membrane se trouvent en contact avec le liquide, la force attractive (de la vessie pour l'eau ou de l'eau pour la vessie) est la même sur les deux faces ; cela n'a pas lieu, au contraire, dans l'autre cas (où l'une des faces est en contact avec l'atmosphère). Si le diaphragme possédait le même pouvoir absorbant pour les molécules d'air que pour les molécules d'eau, les molécules d'air et d'eau traverseraient la membrane sous une pression égale; l'expérience prouve que son pouvoir d'absorption et de transsudation est plus faible pour l'air que pour l'eau. De là vient, par conséquent, que si, au moyen de l'appareil *fig.* 11, clos par un fragment de vessie, le mercure peut être élevé de 12 pouces à l'aide de l'évaporation, il est nécessaire d'une colonne moindre pour faire passer l'eau par la même membrane, dans l'appareil *fig.* 1.

Si le tube, *fig.* 13, est rempli d'eau, si les deux ouvertures sont obturées par des membranes, et qu'ainsi il soit exposé à l'évaporation de l'air, les lames obturatrices prennent, en peu de temps, une surface concave : elles sont refoulées en dedans. Si l'évaporation de l'eau à travers les surfaces humides des membranes est prolongée davantage, il se forme à la partie supérieure du tube un espace raréfié rempli de vapeur d'eau, qui s'agrandit peu à peu. L'espace occupé par l'eau évaporée est rempli peu à peu, comme dans les expériences décrites, par de l'air qui a pénétré successivement dans le tube à travers la membrane.

Il est évident que lors du passage de l'air dans le tube, *fig.* 13, la pression sur la surface de la vessie est semblable au pouvoir absorbant de celle-ci. Dans l'appareil, *fig.* 11,

une colonne de mercure aurait pu être élevée, par cette membrane, à une hauteur de 4, 6, 12 pouces et plus (selon l'épaisseur de la membrane), par suite de l'évaporation.

Si l'une des branches d'un tube rempli d'eau, et fermé à ses deux extrémités par des membranes, est plongée dans un récipient plein d'eau salée, pendant que l'autre branche est exposée à l'évaporation de l'air, il est évident que si, par suite de l'évaporation de l'eau sur les deux faces de la membrane, la pression croissante de l'atmosphère atteint le degré qui est capable de faire passer l'eau salée à travers les pores de la membrane, dans ce cas, l'espace de l'eau évaporée sera rempli par l'eau salée, *fig.* 14.

Si, en effet, on colore l'eau salée en bleu par la teinture d'indigo, on s'aperçoit, déjà après quelques heures, qu'il se forme en dedans du tube une couche bleue qui grossit de plus en plus, jusqu'à ce qu'enfin le récipient se vide complétement de son eau salée, tandis que le tube s'emplit entièrement de cette dissolution bleuie.

Si l'une des branches, au lieu d'être plongée daus de l'eau salée, plonge dans de la bile, le tube se remplit de bile; et si l'on choisit une membrane un peu plus mince pour obturer l'une des branches que pour l'autre exposée à l'évaporation, et que la première, munie de la membrane obturatrice mince, plonge dans l'huile (huile extraite des os), le tube se remplira d'huile peu à peu.

Dans tous ces cas, il n'entre aucune trace d'air dans l'intérieur du tube; celui-ci reste plein de liquide, tel qu'il était au commencement de l'expérience.

Joint-on au tube exposé à l'évaporation, au moyen de caoutchouc, des fragments de tube remplis d'eau et clos à leurs deux extrémités par des vessies, en faisant plonger le dernier segment dans de l'eau salée, de l'urine, de l'huile, etc., *fig.* 15; tout [illegible] les, même le tube d'évaporation, s'emplissent [illegible] salée, d'urine ou d'huile. Le

pouvoir absorbant d'un diaphragme agit pendant que le liquide qui remplit l'espace s'évapore (transsude); il est semblable à une pression dynamique, capable de faire passer des liquides de nature et de composition les plus divers à travers des membranes plus minces mises en contact au moyen de ces liquides.

L'expression la plus générale à laquelle conduisent ces expériences est celle que tout liquide, mis en contact avec une membrane soumise à l'évaporation, se meut vers cette membrane.

La vitesse du mouvement est en rapport avec la rapidité de l'évaporation, et, par conséquent, avec la température et l'état hygrométrique de l'atmosphère.

Que la peau des animaux et la transpiration cutanée, de même que l'évaporation qui se fait à la surface des poumons, exercent une influence sérieuse sur les phénomènes de la vie, et, par conséquent, sur l'état hygiénique, cela est reconnu par les médecins depuis qu'existe l'art de guérir; mais, jusqu'à présent, on n'a pas examiné de quelle manière ces phénomènes s'accomplissent.

D'après ce qui précède, on ne peut pas mettre en doute que l'une de leurs fonctions les plus importantes est dans la part qu'ils prennent à la dispersion et au mouvement des liquides dans l'économie animale.

La surface du corps d'un certain nombre de classes d'animaux forme une enveloppe cutanée, perméable aux liquides, sur laquelle se fait constamment une évaporation d'eau proportionnellement à l'état hygrométrique et à la température de l'air, si, comme les poumons, elle est en contact avec l'atmosphère.

Si l'on réfléchit que chaque partie de l'économie animale doit supporter la pression atmosphérique, que les fluides gazeux et liquides, renfermés dans le corps, opposent une pression contraire à cette pression, il devient évident que, par les évaporations cutanée et pulmonaire,

et par suite du pouvoir absorbant de la peau pour le liquide qui la baigne, il résulte une différence dans la pression au-dessous de la surface épidermique en évaporation. La pression extérieure augmente-t-elle ; la pression interne augmentera dans le même degré vers la périphérie. Si l'état de la surface cutanée ne permet pas une diminution dans son volume ou une compression (suite de la perte de liquide par évaporation), il est clair que l'équilibre de pression ne peut se faire que de dedans en dehors ; d'abord de dedans, et particulièrement de ces parties qui ont le contact le plus immédiat avec l'atmosphère, et qui opposent à la pression extérieure la plus faible résistance.

Il résulte de ce qui précède, que les liquides du corps, par suite des transpirations cutanée et pulmonaire, doivent être animées d'un mouvement vers la peau et les poumons, mouvement que la circulation du sang doit accélérer.

Par cette évaporation, les lois du mélange de liquides de nature différente, séparés l'un de l'autre par des membranes, doivent être évidemment modifiées. Le passage des aliments, devenus liquides pendant leur trajet dans le tube digestif et de la lymphe dans les vaisseaux sanguins, l'extravasion des fluides nourriciers hors des vaisseaux capillaires, leur dispersion uniforme dans l'économie animale, le pouvoir absorbant des membranes et des tissus qui, sous la pression indiquée, sont perméables aux liquides en contact avec eux ; le tout est soumis à l'influence de la différence de pression atmosphérique qui dépend de l'évaporation des liquides sur les surfaces cutanée et pulmonaire.

Les sérosités et les liquides de l'économie animale se répandent d'une manière uniforme dans tout le corps, selon l'épaisseur des parois des vaisseaux et leur faculté de se laisser traverser par des liquides ; et l'influence que l'habitation, dans un milieu sec ou humide, à de grandes hauteurs, ou bie[illegible]ds de la mer, en tant que l'évaporation est pa[illegible] ou diminuée, peut exercer sur

l'état de santé, n'a besoin d'aucune autre explication; de même que, d'autre part, la suppression de la transpiration cutanée doit amener un trouble dans le mouvement des liquides, par lequel l'état normal de la partie qui en est le siége est modifié.

La pression qui, par suite de l'évaporation, force les liquides à se mouvoir du centre de l'économie vers la périphérie, cette pression est, comme cela se comprend de soi-même, semblable à la différence de pression qui agit sur la surface cutanée (*voir* plus haut). De l'expérience, *fig.* 14, découle naturellement que, si l'une des deux surfaces de la membrane obturatrice du tube, *fig.* 13, est exposée à l'évaporation de l'air, tandis que l'autre est baignée par de l'eau, de l'eau salée ou de l'huile, que ces liquides sont absorbés rapidement par le tissu (c'est-à-dire qu'ils y sont poussés par la pression atmosphérique extérieure); et il n'est pas moins évident que la même chose a lieu pour le liquide qui mouille la partie centrale de l'une des deux surfaces d'évaporation, tandis que l'évaporation continue tout autour des points humides.

D'après cela, si nous mouillons quelque point de la surface cutanée avec un liquide auquel elle est perméable, la pression extérieure chassera le liquide vers l'intérieur.

Représentons-nous quelque espace de l'épiderme enduit de graisse, l'évaporation cessera dans ce point. Mais si l'épiderme, autour de ce point, se trouve dans son état normal, qu'ainsi du liquide transsude constamment, par évaporation, de cette partie circulaire, il faut que la pression inégale, qui en est le résultat, pousse la graisse vers le point déjà enduit; elle est absorbée, de même que l'eau, dans l'appareil *fig.* 12, quand l'évaporation a produit une différence intérieure et extérieure. Si la peau entière était couverte de graisse, l'absorption se ferait par l'évaporation pulmonaire.

Le gonflement de la peau, sa gerçure, sa rubéfaction,

sont autant de phénomènes que peut présenter l'homme qui habite à de grandes hauteurs ; ils ont leurs causes dans la sécheresse excessive de l'atmosphère, l'évaporation croissante et la pression qui porte vers la périphérie les liquides contenus dans les vaisseaux. Plusieurs causes concourent à l'excrétion de la sueur, à la transsudation des liquides hors des pores de la peau : l'une d'entre elles repose évidemment sur la vitesse que le liquide, mû par l'évaporation ou par une cause mécanique, acquiert du mouvement accéléré du sang ; par suite de cette vitesse acquise, il se meut au delà des limites du pouvoir absorbant de l'enveloppe cutanée.

Les variations des phénomènes de la vie, qui sont produites par l'inégale dispersion du liquide dans l'économie animale comme conséquence de l'évaporation, sont plus évidentes chez les animaux aquatiques : ainsi chez ceux où la cause multiple du mouvement, à l'état normal, n'est pas efficace. Si un poisson est maintenu dans l'eau de manière que la tête se trouve au-dessus de la surface, le reste du corps étant dans l'eau, il mourra au bout de quelques heures ; la mort survient d'une manière tout à fait semblable, si la tête et les branchies sont dans l'eau et le reste du corps en dehors (M. Edwards) : cela se fait, dans les deux cas, sans que l'animal perde de son poids. Ce fait apprend que, quoique le poids du corps ne varie pas en présence de l'absorption des molécules d'eau par les corpuscules qui se trouvent en contact avec elles, la distribution des liquides de l'économie ne se fait pas dans le rapport nécessaire à l'intégrité des fonctions vitales. Le poisson meurt.

Il est à peine besoin de rappeler d'une manière particulière que les expériences décrites dans ce qui précède, en tant qu'elles fournissent des résultats sur la cause du mouvement des fluides dans l'économie animale, s'accordent et coïncident, dans tous les phénomènes, avec les observations qu'Étienne ... s sur les plantes il y a plus de cent vingt a...

Les expériences de Hales sur le mécanisme du mouvement des fluides peuvent servir, dans tous les temps, comme type d'une méthode excellente. Si elles sont intactes, encore aujourd'hui, dans le domaine de la physiologie des plantes, c'est peut-être par la raison qu'elles sont de l'époque de Newton; elles sont dignes d'être incorporées dans toute physiologie végétale.

Au commencement de son ouvrage, Hales décrit les expériences qu'il a faites sur le mouvement des liquides dans les végétaux, par suite de l'évaporation de branches vertes, de branches séparées du tronc et d'autres munies encore de racines.

L'influence de la pression dynamique d'une colonne d'eau, avec ou sans l'intervention de l'évaporation, est démontrée par lui dans l'expérience suivante.

Hales fixe à une branche de pommier, munie de ses feuilles et de ses rameaux, un tube de 7 peids de long et le cimente; il plonge la branche avec ses feuilles et ses rameaux dans un grand réservoir d'eau, et remplit le tube également avec de l'eau. Par la pression de la colonne liquide, l'eau est poussée dans la branche, et il voit celle du tube baisser, en deux jours, de 14 $\frac{1}{4}$ pouces.

Le troisième jour, il retire la branche de l'eau et l'abandonne à l'évaporation libre : l'eau du tube tombe alors, en douze heures, de 27 pouces.

Pour comparer la force avec laquelle l'eau est poussée dans les vaisseaux du bois, par la pression seule ou par la pression et l'évaporation à la fois, Hales lia une branche de pommier, de 6 pieds de long, couverte de feuilles, et exposée à l'air; il la lia sur un tube de 9 pieds de long qu'il remplit d'eau.

Par suite de la pression de la colonne d'eau et de l'évaporation qui se fit à la surface des feuilles et des rameaux, l'eau dans le tube baissa (onzième expérience) de 36 pouces dans une heure. Il coupa alors la branche à 13 pouces au-dessus du tube, et plongea la partie supérieure, coupée

(avec ses feuilles et rameaux), verticalement dans un récipient plein d'eau; elle absorba, en trente heures, 18 onces d'eau, tandis que la partie de la branche fixée sur le tube, et longue de 13 pouces, ne livra passage qu'à 6 onces d'eau, et encore sous la pression d'une colonne d'eau de 7 pieds.

Dans trois autres expériences, Hales prouve que les vaisseaux capillaires d'une plante, par leur seule action, et à l'aide des spongioles intactes, se remplissent facilement d'eau en vertu de l'attraction capillaire, mais sans posséder la force de faire écouler le liquide et de l'élever dans un tube vertical. Le mouvement du liquide, telle est sa conclusion, est dû uniquement à la surface d'évaporation; il prouve que l'impulsion lui est communiquée au même degré par le tronc, les branches, les feuilles, les fleurs et les fruits, et que la cause de l'évaporation est dans un rapport déterminé avec la température et l'état hygrométrique de l'atmosphère. Quand l'air était humide, l'absorption était faible, et pendant les jours de pluie, l'absorption était à peine sensible.

Il ouvre le deuxième chapitre de sa *Statique* par les préliminaires suivants :

« Dans le premier chapitre, on a vu la grande quantité
» de liqueurs que les végétaux tirent et transpirent; je me
» propose, dans celui-ci, de faire voir avec quelle force ils
» la tirent.

» Comme les végétaux manquent de cette puissante ma-
» chine qui, dans les animaux, par ses dilatations et ses
» contractions alternatives, oblige le sang de couler dans
» les artères et les veines, la nature les a dédommagés en
» leur fournissant d'autres moyens actifs et puissants pour
» tirer, élever et tenir en mouvement la séve qui les
» animé. »

Dans son expérience vingt et unième, il découvrit une des racines principales d'un poirier en pleine végétation, à une profondeur de n coupa le sommet, et l'extrémité inférieure de ante au tronc fut cimentée sur

un tube contenant de l'eau, et au-dessous d'elle une colonne de mercure. Ce tube représentait la partie de la racine coupée.

Par suite de l'évaporation de la surface de l'arbre, la succion de la racine se fit avec une force telle, qu'en six minutes le mercure s'était élevé de 8 pouces dans le tube (ce qui correspond à une colonne d'eau de 9 pieds de hauteur).

Cette force est presque semblable à celle qui meut le sang dans l'artère fémurale du cheval. « Je trouvai, dit Hales » dans son expérience trente-sixième, la force d'impulsion » du sang de différents animaux, en les attachant tout » vivants sur le dos, et en ouvrant la grande artère crurale » (gauche) dans l'endroit où elle pénètre dans la cuisse; je » la fixai, au moyen de deux petits tuyaux de cuivre et » d'un tube de 10 pieds de longueur et de $\frac{1}{8}$ de pouce de » diamètre : le sang d'un cheval s'éleva dans ce tube à » 8 pieds 3 pouces; et le sang d'un autre cheval à 8 pieds » 9 pouces; le sang d'un petit chien à 6 $\frac{1}{2}$ pieds, etc. »

Hales prouve, par des expériences particulières, que le pouvoir d'absorption qu'il découvrit dans la racine est propre aussi à la tige, à chacune des branches en particulier, à chaque feuille et à chaque fruit, à chaque partie de la superficie; que le mouvement de la séve est continu depuis les racines jusqu'aux branches, jusqu'aux feuilles, même quand on a dépouillé complétement la tige, dans un point quelconque, de son écorce et de son liber; que cette force n'agit pas simplement des racines vers la cime, mais aussi de la cime vers les racines.

Il conclut, par ses recherches, à l'existence d'une puissante force attractive dont le siége est dans chaque élément de la plante.

Nous savons, maintenant, que ce n'est pas cette force attractive, agissant comme telle, qui fait élever le mercure ou l'eau dans ses tubes; et de ses expériences résulte, de la manière la plus évidente, que le pouvoir absorbant des

plantes, de chaque feuille, de chaque fibre radiculaire, est augmenté, au moyen de l'évaporation, par une force puissante et extérieure, qui n'est pas autre que la pression atmosphérique.

De l'évaporation de l'eau à la périphérie des plantes, résulte dans leur intérieur un espace vide, dans lequel sont poussés de l'extérieur et élevés facilement, l'eau et les gaz qui y sont dissous, et c'est cette pression extérieure qui, avec la capillarité, est la cause principale de la distribution et du mouvement de la séve.

Pour ce qui concerne le pouvoir absorbant de la superficie des plantes, pour le gaz, par l'intervention d'une certaine force agissant à l'extérieur, ses recherches en fournissent les preuves les plus concluantes.

Dans sa vingt-deuxième expérience, Hales dit : « Cette » élévation du mercure dans le tube ne montre pas en- » core toute la force avec laquelle la séve est tirée; car » tandis que la branche (la tige ou le rameau) suçait » l'eau, sa coupe transversale était toujours couverte d'un » nombre infini de bulles d'air qui en sortaient, et qui » occupaient une partie de l'espace que l'eau remplissait. » La hauteur du mercure était donc seulement proportion- » nelle à l'excès de la quantité d'eau tirée par la branche, » sur la quantité d'air qui en était sorti.

» Si cette quantité d'air exhalé eût pu être égale à la » quantité d'eau tirée par la branche, le mercure n'aurait » point du tout monté.

» Il est clair, par là, que si sur 12 volumes d'eau la » branche en tire 9, et qu'il pénètre en même temps 3 vo- » lumes d'air dans le tube, le mercure n'y pourra nécessai- » rement occuper qu'environ 6 volumes. »

Si, dans ses expériences, la racine, la tige ou un rameau avaient été lésés dans un point quelconque, par l'ablation, soit de bourgeons, soit de fibres radicales ou de branches plus [illegible] pouvoir absorbant des autres par-

ties aurait diminué d'une manière sensible à l'œil (parce que la différence de pression aurait été plus facilement appréciable par la pénétration de l'air); le pouvoir absorbant était au maximum sur les sections encore toutes fraîches, jusqu'à ce qu'après plusieurs jours il n'était pas plus grand dans ces points que sur la surface intacte des plantes.

L'évaporation, ainsi conclut plus loin Hales, est la cause active qui fait que la plante tire sa nourriture des parties ambiantes où elle vit; la maladie et la mort des plantes sont la suite du trouble qui survient entre le rapport d'évaporation et d'introduction, de quelque manière que ce soit.

Si, pendant les chaleurs de l'été, le sol ne peut pas restituer, au moyen des racines, le liquide qui, durant le jour, s'est évaporé par les feuilles de la surface de l'arbre, si l'arbre ou bien une de ses branches dessèche, le mouvement de la séve cesse dans ces points, et une fois desséchés, la vitalité primitive ne peut plus être rendue par la capillarité seulement; l'évaporation est la principale condition de son existence : par elle est entretenu un mouvement durable, un échange continuel dans la composition de la séve.

« En comparant, dit Hales, la surface des racines d'une » plante avec la surface des parties de cette même plante » qui sont hors de terre, nous voyons pour quelle raison » on est obligé de retrancher plusieurs branches d'un » arbre qu'on veut transplanter : supposons qu'en l'arra- » chant pour le transplanter, on coupe (comme cela arrive » le plus souvent) la moitié de ses racines, l'arbre ne » pourra tirer de la terre que la moitié de la nourriture » qu'il tirait auparavant; la surface d'évaporation à l'exté- » rieur doit être proportionnelle avec celle d'absorption » à l'intérieur de la terre, c'est-à-dire qu'elle doit être » diminuée. »

Hales prouve l'influence de la gène de l'évaporation par les remarques suivantes, faites sur des houblons :

« Le sol de 1 arpent de terre, sur lequel croissent neuf

» mille pieds de houblons, doit pouvoir leur céder, par » les racines, 36 000 onces d'eau dans l'espace d'un jour, » du mois de juin, composé de douze heures. C'est là la » quantité d'eau qu'ils perdent par évaporation dans ce » laps de temps, et dont ils ont besoin pour se bien porter.

» Tant que le vent est favorable, la quantité d'eau qui » s'évapore ne diminue pas; mais pendant des temps hu- » mides et pluvieux, s'ils durent longtemps, sans que des » jours secs et chauds viennent s'intercaler, la transpi- » ration nécessaire à leur croissance et à leur conservation » est gênée. La séve qui n'est pas mise en mouvement » s'épaissit et se décompose; il se forme de la moisissure.

» Ce cas se montra en l'an 1723, après une pluie » constante qui dura de dix à douze jours. Cette pluie com- » mença le 15 juillet, après une sécheresse de trois mois. » Les plus beaux et les plus vigoureux pieds de houblon, » les feuilles et les fruits étaient pris de moisissure; les plus » faibles échappèrent au fléau, parce qu'ils étaient plus » petits et que l'humidité, transpirée par les plantes les » plus vigoureuses, était retenue dans le parenchyme plus » épais de leurs feuilles.

» Cette pluie, après une sécheresse si grande, trouva la » terre tellement échauffée, que les parties herbacées crois- » saient avec autant de rapidité que si elles venaient dans » des couches, et les pommes grossissaient si rapidement, » que leur chair resta extrêmement molle, et qu'elles se » gâtaient en plus grande proportion que cela ne s'était vu » de mémoire d'homme.

» Les planteurs de houblons savent que, quand la moi- » sissure s'est une fois emparée d'une partie d'un champ, » qu'elle augmente et qu'elle prend de l'extension dans » tous les sens, l'herbe même, comme tout ce qui croît » parmi les houblons, en est atteinte, vraisemblablement » parce qu [illegible] grains qui forment ces moisissures, » qui crois[illegible]t et qui arrivent bientôt à ma- « turité, s[illegible] le vent sur toute la superficie

» du champ, où ils se multiplient et l'envahissent quelque-
» fois pendant plusieurs années consécutives.

» Je voyais, ainsi le rapporte Hales, au mois de juillet,
» au milieu des houblonnières, les sarments complétement
» brûlés, d'une extrémité à l'autre, par les ardents rayons
» de soleil, cela même après une abondante pluie; dans ces
» moments on voit souvent, à l'œil nu, et mieux encore
» à l'aide du télescope par réflexion, les vapeurs s'élever
» en si grande abondance, que les objets paraissent trou-
» bles et tremblants. Dans toute l'étendue du champ il n'y
» avait pas une veine de terre aride et siliceuse : par cette
» raison, on doit attribuer ce malheur à une quantité de
» vapeurs chaudes qui étaient plus fortes au centre que vers
» les parties latérales; elles formaient, là où elles s'exha-
» laient le plus souvent, un milieu plus dense, plus chaud
» que le long des côtés.

» Les jardiniers de Londres font souvent de pareilles
» expériences, lorsqu'après des nuits froides, ils n'aèrent
» pas, pendant le jour, les cloches dont ils couvrent les
» choux-fleurs, et qu'ils n'en laissent pas évaporer l'hu-
» midité; car, quand cette humidité veut s'élever par la
» chaleur du soleil, et qu'elle est retenue par les parois de
» la cloche, elle forme une vapeur épaisse, mais transpa-
» rente, qui échaude la plante et la tue. »

Si ces observations sont traduites dans le langage actuel, on voit avec quelle sagacité, avec quelle exactitude, Hales a reconnu l'influence de l'évaporation sur la vie des plantes.

D'après lui, le développement et l'accroissement des plantes dépend de la richesse du sol qui leur doit fournir la nourriture et l'humidité, mais sous la condition d'une certaine température et sécheresse de l'atmosphère. Le pouvoir absorbant des plantes, le mouvement de leur séve dépend de l'évaporation; la quantité de nourriture absorbée et nécessaire à leur vitalité est proportionnelle à la quantité d'humidité qui s'est exhalée (évaporée) dans un

temps donné. Si la plante a pris un maximum de liquides, et que l'évaporation est arrêtée par une faible température ou par un temps humide persistant, l'abord de la nourriture, la nutrition cesse, la séve s'épaissit et se modifie; elle passe alors à un état dans lequel ses parties et ses éléments deviennent comme la base d'un terrain fertile en corpuscules microscopiques. Si, après des jours de chaleur, il pleut, que de fortes chaleurs sans vent se succèdent, et que chaque partie de la plante est enveloppée d'un air saturé d'humidité, le refroidissement, suite de l'évaporation, cesse, les plantes périssent par suite de l'ardeur du soleil.

Je crois à peine qu'après les expériences qui, depuis si longtemps, se sont offertes relativement à l'influence de la transpiration, à la composition des plantes, il y ait un observateur non prévenu qui puisse soulever le moindre doute sur la cause du grand fléau qui a envahi l'agriculture dans ces dernières années. Si Hales, cet observateur incomparable, avait connu ce mal, je crois difficilement qu'il l'eût attribué à une cause interne et intime de la plante, pas plus qu'il n'a songé à attribuer à une maladie particulière aux houblons le ravage des houblonnières cité plus haut, ou à une maladie de pommes la moisissure de ces fruits. Déjà Parmentier, à qui revient l'honneur d'avoir introduit en France la pomme de terre, avait connu et décrit exactement cette maladie. L'expression « moisissure des pommes de terre » était familière aux plus anciens paysans et agronomes, déjà dans leur jeunesse; ce n'est, à la vérité, que dans ces derniers temps, qu'elle a reçu cette terrible et désolante signification qui semble menacer la prospérité nationale là où les causes, qui d'ordinaire ne sévissent que par localités, s'étendaient sur des contrées et des pays entiers. C'est Hales, et ses observations recueillies il y a cent et quelques années, qui apportent à notre siècle cette [illegible] certitude, que, et c'est là ce qu'il y a de plus im[illegible]use de ce dommage ne peut pas être cherch[illegible]ration de la plante, mais qu'il

est le résultat de la coïncidence accidentelle de conditions concomittantes, lesquelles, si elles sont bien reconnues et appréciées, permettront à l'agriculteur, si ce n'est de détruire leur influence fâcheuse, du moins de les amoindrir.

La pomme de terre appartient évidemment à la même classe de plantes que le houblon, à celles qui souffrent le plus de la coagulation des fluides circulatoires par suite de l'arrêt de l'évaporation. D'après les remarques de Knight, les tubercules ne sont pas formés par le gonflement des racines proprement dites, mais par le développement d'une espèce de tiges souterraines ou de branches. En s'opposant à leur développement, il voyait naître des tubercules sur les tiges qui s'élèvent au-dessus du sol, et il est facile de comprendre que toute cause extérieure qui exerce une influence nuisible sur l'état sain des feuilles et des tiges doit agir de la même manière sur les tubercules. Dans les contrées qui furent le plus maltraitées, en 1846, par ce qu'on appelait la maladie des pommes de terre, il y avait eu des jours très-chauds suivis d'un temps froid et pluvieux; et, en 1847, au commencement de septembre, après une longue sécheresse, précisément dans le temps de la plus forte croissance des tubercules, survinrent de la pluie et du froid.

Dans la plupart des pays, on ne remarqua, avant le milieu du mois d'août, aucune trace de maladie sur les pommes de terre appelées hâtives, et même, après cette époque, c'était plus particulièrement dans des terrains froids ou humides et situés dans des bas-fonds que se montrait la maladie. Un grand nombre de pieds de pommes de terre d'un même champ, dont la semence (les bourgeons souterrains) était détruite par putréfaction et par décomposition, possédaient des tubercules tout à fait sains, tandis qu'on pouvait remarquer facilement sur d'autres pieds qui avaient été attaqués de la même maladie, que c'étaient précisément les tubercules les plus voisins de la souche persistante qui étaient malades.

Dans l'année 1846, vers la fin d'août, tous les pieds de pomme de terre périrent complétement dans mon jardin, avant qu'il se fût formé un seul tubercule; et en 1847, sur le même champ, les tubercules de tous les pieds qui se trouvaient sous des arbres et dans des lieux abrités, étaient complétement moisis, tandis qu'aucune trace du fléau ne parut dans les localités plus élevées et plus exposées aux courants d'air. La cause de cette maladie est la même que celle qui, au printemps et à l'automne, produit la grippe et l'influenza, c'est-à-dire que la maladie est l'effet de la température et de l'état d'humidité de l'atmosphère qui pose des limites, momentanément ou pendant quelque temps, à une condition principale de la vie, à savoir, au mouvement de la séve, et, par là, à l'introduction des éléments nécessaires à la conservation de l'état de santé, éléments que les plantes doivent tirer du sol; ce qui résulte du trouble de la transpiration normale, et qui est nuisible à la santé de l'individu (1). Toute l'existence d'une plante, l'obstacle qu'elle oppose à l'action de l'oxygène de l'atmosphère, est basée de la manière la plus intime sur l'intégrité constante de ses fonctions vitales : la seule alternation du jour et de la nuit apporte dans celles-ci déjà une grande différence; l'abaissement de quelques degrés de la température de l'air ambiant fait tomber les feuilles en automne, et cause la mort de beaucoup de plantes annuelles. Si donc on prend en considération qu'une plante ne peut pas changer de place pour se protéger contre des influences perturbatrices extérieures, ou pour rechercher la nourriture qui lui manque; que ses fonctions normales dépendent de l'influence simultanée de l'eau, du sol, de la température extérieure, de l'état d'humidité de l'air et de la lumière du soleil, quatre conditions

(1) Je sens parfaitement combien il est fâcheux d'ajouter aux nombreuses explications sur [illegible] ce qu'on appelait la maladie des pommes de terre, une autre [illegible] les plantes depuis un siècle; mais je ne mets nullement en d[illegible]rvations précises et consciencieuses ne viennent la conf[illegible]

qui lui sont extérieures, on comprendra les troubles qui, par suite de la modification dans la relation réciproque de tant d'actions concordantes, doivent survenir dans l'organisme de la plante. L'état d'une plante est un signe certain de l'équilibre ou du non-équilibre de ces conditions extérieures de sa vie, et l'art du jardinier intelligent consiste précisément à connaître les justes proportions de ces conditions pour chacune des plantes, et à savoir les équilibrer.

A quelque égard, une seule de ces nombreuses conditions est au pouvoir de l'agriculteur; c'est l'appropriation du sol et de sa composition à la culture de la plante; ce qu'il obtient par le travail, l'irrigation ou la sécheresse, et par l'engrais de ses champs. Si l'un des éléments du sol, nécessaire aux fonctions vitales de la plante, sous le rapport indiqué, manque ou existe dans une proportion trop faible, l'action nuisible, venant de l'extérieur, est augmentée par ce défaut. Si cet élément eût existé en quantité proportionnelle, la plante aurait pu opposer un obstacle durable; un seul jour peut décider de la vie ou de la mort d'un végétal. Une connaissance précise de l'influence que les différents éléments du sol exercent dans l'état de maladie doit mettre l'agriculteur en état de garantir beaucoup de ses champs de ce trouble, pendant quelque temps, et même de les en préserver; mais il est probable qu'un remède universel n'agirait pas contre ce mal.

Si les vaisseaux des plantes sont gorgés d'eau et que le mouvement de la séve est arrêté, la nutrition cesse pour la plupart des végétaux, et la mort survient d'une manière inévitable.

Chacun connaît l'effet que produit l'eau en remplissant instantanément, ou peu à peu, certaines parties ou organes des plantes, en même temps qu'il y a défaut notable de transpiration; par la pression endosmatique de l'eau qui s'accumule dans les cellules contenant du sucre, du mucus, de la gomme, de l'albumine, et, en général, une matière

soluble quelconque, les graines et les fruits charnus, près du terme de leur maturité, se gercent, la matière charnue des raisins, des cerises, des prunes, etc., perd son enveloppe protectrice, et alors, sous l'influence de l'oxygène, elle passe par des modifications successives. Le champignon qu'on a remarqué sur la pomme de terre, la moisissure du tubercule, ne sont pas les symptômes d'une maladie, mais la suite de la mort.

Parmi les expériences les plus importantes de Hales, on compte unanimement celles de l'ascension de la séve printanière dans les plantes vivaces, et plus particulièrement dans la vigne. Ses remarques ont été confirmées de la manière la plus complète par tous ceux qui, depuis, se sont occupés de ce phénomène, mais sans qu'on se soit, à mon avis, rapproché d'une ligne vers le principe. Les expériences les plus récentes, faites par E. Brücke à ce sujet, ne laissent aucun doute sur cet état de nos connaissances.

Selon les observations de M. Dutrochet, ce sont les extrémités des racines, que de Candolle appelle des spongioles, qui produisent l'ascension de la séve printanière, et il croit (l'*Agent immédiat du mouvement vital,* Paris, 1826) que la force avec laquelle la séve est élevée vient de la racine. M. Dutrochet coupa un morceau d'un sarment de 2 mètres de long, et il vit la séve s'écouler régulièrement du tronc fixé au sol par les racines; puis, après avoir coupé la vigne à fleur de terre, il remarqua que la partie renfermée dans le sol continuait de déverser la séve sur toute l'étendue de la section. Il poussa cette expérience plus loin, en avançant toujours plus profondément, et il vit continuellement la séve s'écouler des parties qui tenaient encore au sol, jusqu'à ce qu'il arrivât enfin à la dernière limite des racines cherchées, dans lesquelles il plaça la cause de la force d'impulsion de la séve.

D'après M. [illegible] c'est à ces causes prises ensemble, et dont dépen[illegible]nènes d'endosmose, que doit être attribuée l[illegible]re des spongioles.

Aujourd'hui qu'on connaît d'une manière plus précise les phénomènes de ce qu'on appelait endosmose, il est permis d'opposer quelques doutes fondés à cette explication. Tous les observateurs s'accordent unanimement là-dessus, que l'augmentation de volume d'un liquide, qui est séparé d'un autre par une cloison poreuse, dépend d'une différence dans la composition des deux liquides. S'ils ont une composition ou des propriétés semblables, toute cause de mélange et de changement de volume manque, puisque l'attraction des deux liquides entre eux et pour la cloison est, dans ce cas, entièrement semblable.

Dans ses importantes recherches, Brücke déterminait le poids spécifique de la séve printanière qui s'écoula d'un cep de vigne; il trouva dans un cas 1,0008, dans un autre 1,0009 (1).

Ces chiffres sont d'une force de conviction irréfragable; ils montrent que le poids spécifique des larmes de la vigne ne diffère en aucune manière de l'eau de puits ordinaire, ou de l'eau qui s'infiltre à travers le sol d'un jardin; le plus souvent la proportion de matières dissoutes est même plus grande dans l'eau de puits.

La séve printanière de la vigne, dont le poids spécifique s'élevait à 1,0008, faisait monter une colonne de mercure à une hauteur de 174 lignes; elle exerçait, par conséquent, une pression qui aurait élevé une colonne d'eau à 195 pouces. Il est impossible d'expliquer cette ascension par la différence dans la proportion de l'eau qui est tirée par les racines, et de la séve qui coule de la surface de la section. Dans la neuvième expérience de Brücke (sur un pied de vigne dont la séve a pour poids spécifique 1,0009), la colonne de mercure s'éleva, vers sept heures du matin, de 209 lignes.

Personne ne peut méconnaître que ce qu'on appelle endosmose ne participe d'une certaine manière à l'ascension de ces séves qui sont proportionnellement riches en sucre,

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LXIII, page 177.

et qui diffèrent, dans leur composition, très-évidemment de l'eau de puits, comme dans l'érable et le poirier, dans l'écoulement ou la transsudation d'une séve riche en gomme ou en mucus; mais la pression qu'exerce leur séve ne peut pas être comparée d'une manière éloignée même à celle de la vigne, où les causes que comprend le mot endosmose ne peuvent pas agir.

Il est évident que la cause de la pression de la séve printanière doit être d'une autre nature; elle doit être une cause passagère, amenée par des circonstances extérieures et circonscrites dans un temps très-court. L'expérience de M. Dutrochet, d'où il tire cette conclusion, que la cause de l'ascension réside dans les spongioles, peut être remplacée, sans inconvénient, par la suivante : La cause de l'écoulement et de la pression de la séve persiste dans toutes les parties intactes de la plante, jusqu'à l'extrémité de la pointe des radicules.

La saison ne permet pas, en ce moment, d'entreprendre des expériences sur ce point, il serait peut-être à propos d'examiner de plus près les principes sur lesquels se fonde l'opinion qui reconnaît, dans la cause de l'exsudation de la séve de la vigne, une cause temporaire, et peut-être amèneraient-ils d'un seul coup l'éclaircissement de toutes les questions qui se rattachent à ce phénomène merveilleux.

Dans sa trente-quatrième expérience, Hales coupa un cep de vigne à 7 pouces de terre et cimenta sur le tronc un tube de 7 pouces de longueur. Le chicot n'avait pas de branches.

Cela se fit le 30 mars à 3 heures de l'après-midi.

Comme, ce jour-là, le tronc ne laissait encore transsuder aucune séve, il versa dans le tube qui le surmontait, de l'eau jusqu'à une hauteur de deux pieds.

Cette eau fut absorbée par la vigne, de manière qu'à 8 heures d[illegible] n'occupait plus qu'une hauteur de 3 pouces.

Le jour s[illegible] du matin, la séve s'élevait

à 3 pouces au-dessus de son niveau de la veille à 8 heures. Dès ce moment la séve monta jusqu'à ce qu'elle eût atteint une hauteur de 21 pieds; elle se serait peut-être élevée davantage, pense Hales, si le tube eût été soudé d'une manière plus intime.

Quelles que soient les considérations que l'on puisse invoquer relativement aux causes de l'écoulement et de la pression de la séve, il est impossible de penser que la constitution mécanique, ou toute autre, des racines chevelues, des spongioles, ou, en général, des éléments intimes du cep de vigne, ait changé, du soir 30 au lendemain matin 31 mars, au point que de ces parties soient nées deux propriétés entièrement opposées.

Le soir, 30 mars, l'eau qui surmontait le chicot fut absorbée par lui; le matin 31, elle fut rejetée avec une force croissante.

Dans sa trente-septième expérience, Hales cimenta sur trois rameaux, s'élevant sur le point horizontal d'une vigne de treille, des tubes en U remplis de mercure jusqu'à une certaine hauteur.

Les trois rameaux recevaient leur séve du tronc principal, et celui-ci de la racine. La première branche était distante de 7 pieds de la moyenne, et celle-ci de 22 pieds 9 pouces de la troisième. Les deux branches extrêmes avaient deux ans, la moyenne était plus âgée.

Du 4 au 20 avril, la colonne de mercure, en vertu de la pression de la séve, était plus élevée dans la branche ouverte que dans celle qui communiquait avec le chicot.

La plus grande hauteur à laquelle atteignit le mercure était de 21 à 26 pouces.

Le 21 avril, époque à laquelle le larmoiement toucha à sa fin, la séve baissa dans le tube moyen; elle fut absorbée, et cela au point que la colonne mercurielle descendit dans la branche ouverte de 4 pouces plus bas que dans l'autre. Après une nuit de pluie, le 24 avril, la séve s'éleva encore de 4 pouces dans la dernière branche.

La séve baissa le 29 avril dans la branche attenante au tronc, neuf jours après celle du tube moyen; la troisième branche commença seulement le 3 mai à résorber la séve, treize jours après la branche moyenne.

« Nous voyons par cette expérience, dit Hales, que la » cause qui fait que la séve s'écoule, n'est pas seulement » due à la racine, mais aussi à une force intime résidant » dans le tronc et les branches; car la branche moyenne » était plus sensible aux variations de température, de sé- » cheresse et d'humidité que les deux autres, et résorbait » la séve neuf jours avant l'une et treize jours avant » l'autre, temps pendant lequel toutes deux perdaient de » la séve, par transsudation, au lieu d'en gagner. (La cause » de la transsudation et de la pression avait disparu dans » la branche la plus vieille, et elle passa dans la branche » opposée, tandis qu'elle persistait encore dans les bran- » ches jeunes.)

» La branche moyenne était plus haute de 3 pieds » 8 pouces que les latérales. La hauteur du mercure dans » les trois tubes était $14\frac{1}{2}$, $12\frac{1}{2}$, 13 pouces, le maximum » 21, 26, 26 pouces. Ces chiffres prouvent que la plus » grande longueur de la branche moyenne était sans in- » fluence notable sur la hauteur de la colonne mercurielle » dans les autres tubes. »

Dans sa trente-huitième expérience, Hales fait l'observation suivante : « Sous l'influence de la température et de » l'humidité ordinaires, la force de la séve fut accélérée, » mais cette force diminua extraordinairement, et en un » instant, par un froid vent d'est. Lorsque le vent était » froid et que la séve s'élevait le matin, aux rayons du » soleil, on la voyait baisser, même de 1 pouce par mi- » nute, lorsque le soleil était caché par un nuage, et elle » continuait de baisser de plusieurs pouces si le nuage ca- » chait asse[illegible] le soleil; mais dès qu'il laissait » passer de [illegible]yons, la séve s'élevait de nou- » veau et o[illegible] l'alternative de l'apparition

» et de la disparition du soleil, tout comme le liquide du
» thermomètre obéit à l'alternative du chaud et du froid. »

Si on prend en considération que la séve au printemps, quand le ciel est couvert, ne cesse pas de s'élever et de s'écouler, car cela a lieu même pendant la nuit, on ne peut pas faire dériver l'abaissement de la séve du simple abaissement de température depuis le moment où le soleil fut caché par un nuage, parce que le temps de refroidissement et de concentration par refroidissement (de 1 pouce dans une minute) était trop court. La chaleur accélérait l'ascension, le refroidissement produisait l'abaissement, mais il agissait sur un élément placé au-dessus de la racine, laquelle était plus sensible à la chaleur que le liquide ne l'était par lui-même.

Hales disait dans sa trente-huitième expérience: « Quand » le temps était très-chaud, il s'élevait une telle quantité » de vésicules d'air (dans le tube), qu'elles formaient à la » surface de la séve une mousse de 1 pouce de hauteur. — » Je cimentais une petite pompe pneumatique à l'ouver- » ture d'un tube dans lequel la séve s'élevait à une hauteur » de 12 pieds; il se développait un grand nombre de vési- » cules d'air, quoique la séve ne s'élevât pas, mais qu'elle » tombât bien plutôt dès que je cessais de pomper. » Dans ces recherches sur la quantité d'air que les plantes absorbent, il dit, chapitre V :

« Nous avons déjà vu, dans les expériences faites sur la » vigne, que l'air s'élève en quantité notable et sans in- » terruption avec la séve du tube. »

Si on tient compte de ces faits, il ne paraît pas inadmissible que l'opinion, qui veut que cette force incompréhensible qui produit au printemps l'écoulement des larmes de la vigne, puisse bien être ramenée à celle d'un simple dégagement de gaz, lequel s'opérerait par suite d'une espèce de germination dans les vaisseaux capillaires remplis de liquides ou qui s'en remplissent, et il est permis de penser que la hauteur de la colonne de mercure ou d'eau n'est que la mesure de l'élasticité du gaz développé, ou de la

pression qui chasse le gaz à travers les parois ou l'enveloppe naturelle.

Se représente-t-on un épais flacon à gaz, à l'ouverture duquel on fixe hermétiquement un long tube ouvert à ses deux extrémités, rempli d'un liquide dans lequel il se développe un gaz en vertu d'une cause quelconque (de l'eau sucrée contenant de la levure de bière par exemple); il est évident que le liquide du tube doit s'élever par suite du développement du gaz : si le liquide a monté de 32 pieds, le gaz n'occupera que la moitié de son volume; s'il a monté de 64 pieds, il n'aura plus que le tiers, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, et, dans ce cas, la hauteur à laquelle s'élève le liquide ne mesure pas une force particulière dépendant des parois des vaisseaux; elle indique seulement la tension du gaz.

Si, à une certaine pression, les parois des vaisseaux étaient perméables aux gaz, une fois les limites de cette pression dépassées, il n'y aurait plus d'ascension.

Vient-on à enfoncer dans l'appareil, *fig.* 5, le tube *a*, jusque auprès de la petite balle de plomb, après l'avoir rempli d'eau, à laquelle on a ajouté un peu de ferment, puis remplissant le tube *a* d'eau sucrée et soumettant l'appareil à une température de 20 à 24 degrés; on voit monter très-rapidement le liquide en *b*, par suite du développement de gaz en *c*, au point qu'il se fait bientôt une extravasion.

Remplit-on le tube *c* d'eau saturée, et le tube *a* de levure de bière, la même ascension a lieu; ce qui dure tant que le gaz n'a pas interrompu le contact entre le diaphragme membraneux et le liquide.

Il est certes à peine nécessaire de rappeler que l'idée que nous venons d'émettre sur la cause de l'écoulement et de la pression de la séve printanière ne peut être considérée que comme une indication de la direction dans laquelle les expériences devront être faites, et dès que nous connaîtrons exactement le volume du liquide qui s'écoule d'un cep de vigne, à l'époque du larmoiement, et la quan-

tité de gaz qui se développe en même temps, nous aurons fait certainement un pas de plus vers l'explication de ce phénomène.

D'après les recherches de Geiger et de Proust, les pleurs de la vigne sont riches en acide carbonique, et il est possible que le gaz qui se développe ne soit autre que le gaz acide carbonique.

## NOTE DE M. CHEVREUL.

M. Liebig, en parlant des observations de M. Graham, page 392, m'a rappelé des expériences sur le même sujet, déjà bien anciennes, puisqu'elles ont été publiées dans un Mémoire lu à la classe des Sciences physiques et mathématiques de l'Institut de France, le 21 août 1809.

Il s'agissait d'une *matière charbonneuse* insoluble dans l'eau, provenant de la réaction à une légère chaleur de l'acide sulfurique concentré sur du camphre. Cette matière était acide ; traitée par l'eau de potasse, une partie y était soluble, l'autre ne l'était point, mais *elle retenait de la potasse en combinaison insoluble dans l'eau avec une matière formée de carbone d'hydrogène et d'acide sulfurique*. Cette combinaison ayant été soumise à la distillation donna de l'acide sulfhydrique entre autres produits. Mais voici les résultats que je veux rappeler ; c'est qu'il existait dans le résidu de la distillation du sulfure de potassium, ou si l'on veut du potassium, du soufre et du carbone, et fait remarquable, l'eau n'en séparait pas de matière soluble. Je tirai alors de là cette conclusion : « Puisque dans ce composé il y a du » soufre et de la potasse qui ne se dissolvent pas dans l'eau chaude, il me » semble très-naturel de penser que ces corps sont fixés à la matière char- » bonneuse par une véritable affinité chimique. Je pense, d'après cela, » qu'une partie des bases alcalines et terreuses qui se trouvent dans les » charbons de bois, etc., peut y être en combinaison. »

Quelque temps après ce travail, M. Vauquelin me chargea de répéter des expériences que Curaudau avait communiquées à l'Institut, par lesquelles il prétendait démontrer la décomposition de la potasse et du soufre en corps gazeux ; l'expérience principale consistait à distiller dans une cornue de grès ou de porcelaine, à la température la plus élevée d'un fourneau de réverbère, un mélange de sulfate de potasse et de noir de fumée. L'eau n'enlevant rien au résidu de la distillation, et le *sulfure de potassium* étant très-soluble dans ce liquide, Curaudau concluait que la potasse et le soufre s'étaient convertis en gaz, et qu'il ne restait dans la cornue que le charbon en excès. Je démontrai l'erreur de cette conclusion en prouvant que le potassium et le soufre formaient avec le carbone un composé insoluble dans l'eau.

## DE L'IMAGE PHOTOCHROMATIQUE DU SPECTRE SOLAIRE

### Et des images colorées obtenues à la chambre obscure ;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

### I. — *Préparation de la substance impressionnable.*

Au commencement de l'année dernière j'ai été conduit à l'observation de ce fait nouveau, qu'il est possible de pré-

parer une surface chimiquement impressionnable à la lumière, de manière à ce qu'elle se colore précisément de la teinte des rayons lumineux qui la frappent. L'énoncé de ce résultat est consigné dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVI; en outre, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, tome XXII, page 451, se trouve une Note renfermant quelques détails relatifs à la préparation du composé qui donne lieu à ce phénomène.

Le corps chimiquement impressionnable qui jouit de cette singulière faculté est un chlorure d'argent, que l'on prépare en faisant attaquer par du chlore, dans certaines conditions, une lame d'argent bien polie. J'ai observé les premiers effets de coloration sur une lame d'argent qui avait éte exposée pendant quelques instants à l'émanation du chlore provenant d'une solution d'eau chlorée saturée à la température de 10 degrés. Depuis, je suis parvenu à obtenir des effets analogues en préparant la couche sensible par l'immersion d'une lame de plaqué d'argent dans des chlorures (bichlorure de cuivre, de fer, etc.), ou des hypochlorites (hypochlorites de soude, de chaux); mais je n'ai jamais eu d'aussi bons résultats qu'en faisant usage de la pile voltaïque, et plaçant la lame métallique au pôle positif, dans une solution d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, de façon à faire arriver le chlore à l'état naissant sur la surface de cette lame. Je dois dire que le chlore sec ne m'a donné aucun effet satisfaisant. Quoique par ces différentes préparations on ne forme que des combinaisons de chlore et d'argent, cependant les surfaces impressionnables sont loin de présenter les mêmes effets. Presque toutes se colorent en gris ou en violet foncé à la lumière blanche, à l'exception de celle que l'on obtient par immersion dans une solution étendue de bichlorure de cuivre (1). Cette dernière couche sensible donne une impression blanche

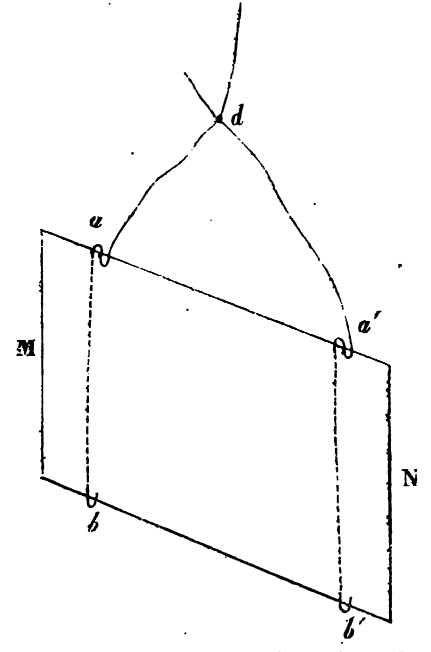
(1) On prépare cette solution en faisant dissoudre 150 grammes de chlorure de sodium et 50 grammes de sulfate de cuivre dans 1 000 grammes d'eau.

sous l'influence de la lumière blanche, comme on peut le voir dans la Note publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXII, p. 455; en outre, le chlorure d'argent obtenu par ce procédé est plus rapidement impressionné que lorsqu'on le prépare autrement, mais il ne donne pas toutes les couleurs du spectre.

Ces résultats montrent que la composition chimique de la substance sensible pouvant être la même dans ces diverses conditions, l'arrangement moléculaire doit être différent, puisque les effets ne sont pas identiques.

Sans entrer dans les détails des tentatives que j'ai faites pour obtenir une surface sur laquelle viennent se peindre toutes les nuances lumineuses des rayons qui la frappent, je me bornerai à indiquer la préparation qui jusqu'à présent m'a présenté les meilleurs effets.

Après un polissage préalable de la lame de plaqué d'ar-



gent, au rouge d'Angleterre et au tripoli, on suspend cette lame MN à deux fils de cuivre *ab*, *a' b'*, repliés en crochet à leurs extrémités *b* et *b'* et à leur milieu *a*, *a'*, de façon que les portions *ab*, *a' b'* soient en arrière de la partie argentée. Les deux fils se réunissent ensuite en *d* et peuvent être mis en communication avec le pôle positif d'une pile.

Quand on veut opérer sur des plaques de plaqué de 25 centimètres de côté à peu près, il suffit de deux couples de Bunsen faiblement chargés. Lorsque la lame a été attachée comme il vient d'être dit, on la plonge dans un vase contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, dans la proportion de 125 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ordinaire par litre d'eau distillée; le vase doit avoir 8 à 10 litres de capacité. Immédiatement après l'immersion dans l'eau acidulée, de la lame qui communique avec le pôle positif des deux couples, on plonge dans le même vase une tige en platine en relation avec le pôle négatif des deux couples, de sorte qu'elle soit à peu près parallèle à la lame. La solution est aussitôt décomposée par le courant électrique, le chlore de l'acide chlorhydrique se porte sur la lame, et l'hydrogène sur la tige de platine; on aperçoit, en effet, des bulles de ce dernier gaz se dégager en abondance sur cette tige. La lame de plaqué change de couleur par suite de l'action du chlore à l'état naissant sur l'argent métallique, et prend différentes nuances qu'il est facile de saisir; ces nuances sont celles des lames minces ou des anneaux colorés par transmission, et sont analogues aux couleurs que l'on obtient par suite du dépôt des oxydes métalliques à la surface des métaux.

L'opération doit être faite dans une pièce un peu éclairée, afin de pouvoir saisir les différentes nuances qui se manifestent sur la lame. La surface de l'argent commence par se colorer en gris, puis prend des teintes jaunâtres, violâtres, et passe bientôt au bleuâtre et au verdâtre; elle redevient ensuite grisâtre, et prend après cette série de

teintes une nouvelle couleur rose, puis violette, et passe à une seconde teinte bleue. On arrête l'opération avant ce second bleu, et lorsque la lame est ainsi parvenue au second violet-rose, on la retire immédiatement du bain acide, on la lave à l'eau distillée et on la fait sécher en l'inclinant légèrement et la chauffant un peu au-dessus de la flamme d'une lampe à alcool, tout en insuflant de l'air sur la surface, afin d'accélérer l'évaporation.

L'opération ainsi conduite donne à la surface de la lame d'argent ou de plaqué d'argent une couche violacée foncée qui est très-impressionnable, et dans les conditions les plus favorables pour recevoir la coloration par la lumière.

La durée de l'immersion dans l'eau acidulée pendant le passage du courant électrique ne doit durer tout au plus qu'une minute. Afin de bien saisir l'instant où la plaque a la teinte convenable, on la retire à plusieurs reprises de l'eau acidulée, pendant l'opération, on l'examine et on la replonge immédiatement; cette manœuvre est plus longue à décrire qu'à exécuter, car l'opération doit être conduite avec assez de promptitude, pour empêcher l'action de l'eau acidulée sur la couche de chlorure d'argent formée par le courant électrique. On peut même, en examinant la lame en reflet, dans une pièce faiblement éclairée, éviter cette alternative d'immersion et d'émersion dans le liquide pendant l'action du courant, laisser la lame dans l'eau acidulée, et juger de la coloration sans qu'il soit nécessaire de changer cette lame de position.

Si on laissait le courant électrique agir plus longtemps, la lame de plaqué se foncerait davantage, et même deviendrait noire, mais ne donnerait pas d'aussi bons résultats sous l'action de la lumière, que la couche correspondante au violet du second ordre. En conservant les plaques métalliques ainsi préparées à l'abri de la lumière, elles jouissent longtemps de la faculté dont il va être question plus loin, et ne s'altèrent pas sensiblement. Je mentionnerai

encore une précaution à prendre avant de se servir d'une plaque qui vient d'être préparée et séchée; c'est de passer pendant quelques instants sur sa surface un tampon de coton, comme si l'on voulait la polir légèrement avec le coton seul. Ce tampon enlève une espèce de duvet qui est à la surface de la lame, la rend brillante au lieu de la laisser terne, ce qui donne plus d'éclat aux couleurs.

## II. — *Action du spectre solaire.*

La lame de plaqué étant préparée comme il est dit ci-dessus, si l'on vient à l'exposer à la lumière diffuse, elle se fonce et finit par acquérir une teinte grise-violacée, qui rappelle celle que prend à la longue le chlorure d'argent ordinaire; mais si l'on projette sur sa surface un spectre solaire fortement concentré, à l'aide d'une lentille de 50 centimètres de foyer, de façon que ce spectre ait une longueur de 4 à 5 centimètres et une largeur de 5 à 10 millimètres, on ne tarde pas à s'apercevoir qu'elle s'impressionne rapidement dans toute la longueur de la portion frappée par le spectre et même au delà, comme on va l'indiquer.

La partie qui commence à s'impressionner est celle qui correspond à l'orangé ou au rouge; elle prend une teinte rougeâtre correspondant à la couleur du spectre lumineux dans cet endroit. Cette portion rougeâtre de l'image photochromatique se fonce promptement à mesure que le spectre solaire agit, et passe bientôt au noir si l'action se prolonge pendant un certain temps; la coloration se continue même au delà de la raie A de Fraunhofer, c'est-à-dire au delà du rouge, là où la rétine n'est presque plus impressionnée par la lumière, et la plaque prend dans cette région une teinte puce ou amarante foncée qui semble indiquer le passage du rouge du spectre au violet. Le vert prismatique se marque bien en vert sur la plaque; il en est de même du bleu et du violet, qui impriment leur couleur sur la surface sensible: il n'y a que le jaune et l'o-

rangé qui sont peu visibles, mais qui paraissent néanmoins dans les premiers moments de l'action du spectre.

Les teintes de l'image photochromatique, quoique correspondant aux teintes de l'image lumineuse, sont cependant sombres, et d'autant plus sombres que l'action se prolonge plus longtemps; mais c'est surtout au delà de A que l'impression se fonce davantage. Le bleu, l'indigo et le violet du spectre sont les parties les plus belles de l'image photochromatique, et celles qui présentent les couleurs les plus vives.

Si l'on s'en tient à une impression légère et rapide, on a une image légère, colorée comme le spectre, et pour ainsi dire un souvenir du spectre lumineux. Toutes les teintes principales s'y retrouvent, et il est à regretter que lorsque l'action continue, l'impression en se marquant davantage ne conserve pas ses teintes primitives. En général, on peut dire que, dans toutes ces expériences, c'est dans les premiers instants de l'action du spectre que les teintes de l'impression photochromatique se rapprochent le plus de celles du spectre lumineux.

Nous avons dit plus haut que, vers le rouge extrême, l'impression se fonce rapidement et passe au puce foncé; mais au delà du violet il se manifeste également une action : on sait que vers H, dans le spectre lumineux, le violet cesse d'être bien sensible, et qu'au delà on ne retrouve qu'une teinte gris lavande assez faible. Dans l'impression photochromatique, la teinte violette se continue au delà de H et va bien plus loin; il se forme une traînée grisâtre, qui est très-marquée si on laisse le spectre concentré agir pendant dix ou quinze minutes. Mais, chose remarquable, si à l'aide de l'haleine on souffle de l'air humide sur la lame, c'est principalement sur la partie impressionnée par les rayons violet lavande que la condensation de la vapeur d'eau s'opère, et même ce moyen peut rendre manifeste l'action au delà du violet, après une exposition assez rapide

de la substance sensible, dans le spectre. La vapeur d'eau en se déposant sur la lame, de préférence sur les portions comprises depuis les raies G ou H, jusque bien au delà de P, indique dans cette région une action toute particulière de la part du rayonnement solaire.

Cet effet se produit dans les régions où se colore le chlorure d'argent blanc ordinaire, et même beaucoup de sels d'argent. Ce rapprochement, joint à ce fait, que je n'ai pas toujours observé cette seconde action en préparant par divers procédés la substance photochromatiquement impressionnable, me fait penser que peut-être, suivant le mode d'opérer, on a un mélange de deux substances : l'une qui donne les couleurs, l'autre qui se comporte comme le chlorure blanc ordinaire, et qui s'impressionne au delà du violet.

Ainsi, en résumé, lorsque le spectre agit sur une surface de chlorure d'argent préparée à la pile avec les précautions convenables, cette surface reçoit une impression colorée du spectre dont les teintes, tout en correspondant aux teintes du spectre lumineux, restent cependant sombres. Le jaune et l'orangé sont à peine visibles, mais le rouge, le vert, le bleu et le violet sont très-beaux. Au delà du rouge et du violet se manifestent les effets particuliers dont nous avons parlé plus haut.

### III. — *Action de la chaleur sur la substance photochromatiquement impressionnable.*

Le mode d'opérer que nous venons de décrire a l'avantage de donner des teintes beaucoup plus belles, quoique sombres, que toute autre méthode de préparation ; mais une expérience faite par hasard est venue m'indiquer une opération à faire subir à la plaque déjà préparée, qui la place dans toutes autres conditions, et montre combien sont grandes les modifications que l'on peut apporter à cette substance impressionnable si extraordinaire. Cette opération consiste

à recuire la lame une fois préparée, c'est-à-dire à la chauffer dans l'obscurité, ou mieux dans une salle faiblement éclairée, afin de pouvoir juger de la transformation de la substance par ses changements de couleur. A cet effet, on place la lame préparée sur un petit trépied de 2 décimètres de hauteur, de façon que la partie argentée soit au-dessus; alors, en promenant au-dessous de la lame la flamme d'une lampe à alcool, on échauffe cette lame graduellement et uniformément. On ne tarde pas à s'apercevoir, lorsque la température est voisine de 100 degrés, que la couche sensible prend une teinte légèrement rosâtre. Si l'on continue à chauffer, la couche devient rose, et, arrivé à une certaine température au-dessous de la température rouge, le chlorure se fond; il faut se garder d'atteindre ce point.

La lumière n'agit plus de la même manière sur la matière impressionnable chauffée qu'avant de lui faire subir ce recuit. La lumière diffuse ou la lumière blanche, si l'élévation de température a été assez considérable, agit en blanc sur la substance, et donne une impression positive au lieu de donner une impression négative comme avant le recuit; en outre, les teintes des images photochromatiques du spectre sont claires et n'ont plus l'aspect sombre qu'elles avaient auparavant.

Si la lame a été peu chauffée, et que la surface ait seulement une teinte bois, c'est-à-dire un peu rougeâtre, alors le spectre s'imprime bien avec toutes ses couleurs : le jaune se marque ainsi que le vert; le bleu et le violet deviennent superbes; l'orangé se peint bien et le rouge aussi : mais toujours au delà de la raie A, à l'extrême rouge, la couleur amarante ou puce se produit, et cette portion de l'image finit par acquérir une teinte noire. Quant à l'impression qui se manifeste au delà du violet, elle est en général plus faible; elle se présente toujours avec plus ou moins d'intensité, mais nous y reviendrons plus loin, quand il sera question d'un moyen à l'aide duquel on peut l'anéantir. La

lumière blanche, quoique agissant positivement sur la lame, donne seulement une teinte grise, et non pas un beau blanc comme si le recuit eût été plus fort.

Lorsque l'on opère sur des lames chauffées davantage, l'image du spectre devient plus claire; mais aussi les diverses nuances colorées disparaissent de plus en plus. Si la couche sensible est rose, l'image photochromatique ne présente plus de bien distinctes que les couleurs rouges, bleues et violettes : le vert et le jaune se marquent en blanc légèrement jaunâtre; mais, en revanche, la lumière blanche agit en donnant une belle teinte blanche, et la couleur puce ou amarante vers le rouge extrême n'est plus sensible.

Enfin, si la plaque a été recuite jusqu'au commencement de fusion du chorure d'argent, alors l'image photochromatique se détache en blanc jaunâtre sur un fond rougeâtre plus sombre, et n'est colorée qu'à ses extrémités, d'un côté en bleu tournant au violet, de l'autre en rouge. Les teintes intermédiaires ont disparu, et sont remplacées par une nuance blanche légèrement jaunâtre.

Ainsi, à mesure que la substance impressionnable est recuite à une température plus élevée, les teintes vertes, jaunes et orangées, c'est-à-dire les parties centrales de l'image prismatique, s'impriment en blanc : l'impression de l'image du spectre est plus visible; mais, en revanche, la lumière blanche agit de telle manière, que l'impression blanche qui en résulte est comparable au blanc du papier. Il est donc nécessaire de faire subir ce recuit à la lame, afin d'obtenir de bons résultats. D'un autre côté, lorsque cette lame a été recuite au delà d'une certaine limite, les teintes disparaissant de plus en plus, il faut s'arrêter à un degré tel, que les teintes soient belles, et que cependant toutes les couleurs du spectre puissent se peindre sur la surface sensible. C'est la teinte bois ou violet légèrement rougeâtre de la couche sensible qui m'a semblé la meilleure. Il suffit pour l'obtenir, comme je l'ai déjà dit

plus haut, d'élever la température de la lame placée sur un trépied jusqu'au moment où l'on s'aperçoit que la teinte violette commence à changer et à tourner au rouge. Le jaune, l'orangé et le vert du spectre se dessinent nettement sur cette couche; mais au delà de la raie A, la teinte puce se manifeste encore, et la lumière blanche donne une teinte grise au lieu de présenter une impression blanche. Il faut un peu d'habitude pour arriver à cette préparation; j'ajouterai cependant qu'il peut se faire que quelques conditions expérimentales m'échappent encore, puisque souvent des lames préparées ensemble, de la même manière, donnent l'une de très-bons effets, l'autre de mauvais. Je dois rappeler en outre qu'il est nécessaire, avant de faire recuire la plaque d'argent recouverte du chlorure sensible, ou même après ce recuit, d'avoir soin de passer sur sa surface un peu de coton, afin de rendre brillante la couche impressionnable.

On peut mettre en évidence, sur la même lame, cette influence remarquable du recuit, pour changer la manière dont la couche sensible se comporte sous l'influence de la lumière. Il suffit de préparer, d'après les procédés indiqués, une plaque un peu longue, et de la chauffer fortement par une de ses extrémités, en maintenant l'autre à la température ordinaire ou à peu près; on atteint ce but en plaçant la plaque à moitié sur le trépied et à moitié sur une masse métallique en cuivre, à la température ambiante. On a alors, depuis l'extrémité chauffée jusqu'à l'autre, une série de zones dans lesquelles la couche sensible a éprouvé une élévation de température différente. Si l'on projette successivement un spectre sur ces différentes zones, on saisit bien la différence du mode d'action du spectre et tous les effets dont j'ai parlé plus haut.

Il reste à savoir maintenant quel est le degré de recuit nécessaire pour obtenir à coup sûr ces divers effets. J'ai fait usage pour cela des bains d'eau bouillante et d'alliages métal-

liques. Pour les alliages, on fait fondre les métaux dans un vase un peu large, et l'on place à la surface du bain fondu un petit auget en tôle de la grandeur de la plaque. La tôle prend la température du bain métallique, et, en mettant la lame de plaqué dans l'auget, elle participe également à cette température. Afin d'être certain que l'on agit à la température de fusion, on fait fondre le métal, on place l'auget à sa surface, on retire le bain métallique du feu, et l'on ne met la lame de plaqué dans l'auget qu'au moment où l'on voit le métal se solidifier. J'ai opéré avec du plomb fondu et des alliages de plomb et d'étain. Avec le plomb fondu, la température est trop élevée, car la couche sensible acquiert une teinte rose-violette qui ne donne pas le jaune et le vert lors de l'action du spectre. Avec l'alliage de plomb et d'étain à parties égales, la température est plus basse, et donne un recuit à la couche sensible qui produit de bons effets. Mais si l'on opère, pendant quelques minutes, un recuit à 100 degrés, soit dans une étuve, soit dans un auget chauffé au bain-marie, alors on obtient cette teinte bois, c'est-à-dire violet-rougeâtre, dont j'ai parlé plus haut, qui donne bien les nuances vertes et jaunes dans les impressions prismatiques (1). Cependant, lorsqu'on a un peu d'habitude, on peut se guider pour le recuit sur la teinte de la couche sensible, et faire usage du chauffage à la lampe à alcool.

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que l'on agissait avec un petit spectre fortement concentré. Cette méthode a l'avantage de permettre d'opérer vite et de faire un grand nombre d'essais en peu de temps. Si l'on veut avoir des images photochromatiques du spectre un peu grandes, il faut un temps assez long, une heure ou deux, pour obtenir une belle épreuve. Un temps plus considérable encore est nécessaire lorsqu'on opère à l'aide d'un faisceau

---

(1) J'ai reconnu, depuis la présentation de ce Mémoire, qu'un recuit à 80 degrés environ, prolongé pendant quelques minutes, suffisait pour donner de belles images photochromatiques du spectre.

de rayons solaires, reçus d'abord sur un héliostat, mais pénétrant dans une chambre obscure par une fente longitudinale du volet. Le spectre est allongé, et s'il est concentré à l'aide d'une lentille, il présente les raies noires de Fraunhofer ; mais l'intensité lumineuse est moins considérable que lorsque le spectre est produit par un faisceau de rayons traversant une ouverture circulaire du volet. J'ai pris beaucoup d'impressions de spectres bien épurés et présentant les raies très-distinctement. Cependant, quoique le spectre n'ait pas varié de position, d'après la manière même dont il est produit, je n'ai pu distinguer sur les images photochromatiques que les principales raies, c'est-à-dire A, B, C, F, H, etc.; les petites raies ne m'ont pas paru visibles. Ce résultat me porterait à supposer que l'épaisseur de la couche sensible transparente donne lieu à une espèce d'irradiation qui fait que l'action prolongée des rayons lumineux ne se borne pas seulement aux points frappés, mais encore s'étend un peu tout autour; il résulte de là que les raies fines du spectre doivent disparaître. Je n'émets cette assertion qu'avec beaucoup de réserve; mais je répète que dans les épreuves les raies principales seules étaient bien manifestes. Si l'on examine une épreuve photochromatique du spectre, bien faite, sur une plaque ayant la couleur bois-rougeâtre dont j'ai parlé plus haut, on remarque une correspondance exacte dans la position des parties colorées du spectre lumineux et celle des zones de l'image photochromatique : la ligne F est bien dans le commencement du bleu, comme dans le spectre lumineux, et D au milieu du jaune.

Lorsqu'on observe des épreuves faites sur des plaques recuites à un degré assez fort, le maximum d'action de l'image correspond au jaune ou au maximum d'intensité lumineuse du spectre; mais si l'on opère sur des plaques qui n'ont pas été chauffées, ou qui ne l'ont été que légèrement, il semble que le rouge se marque aussi vite que le jaune du spectre; le maximum d'action de l'image photo-

chromatique paraît donc remonter vers le rouge. Dans cette circonstance, la raie double A se marque avec grande netteté, et la couleur amarante foncée se continue au delà, en dehors du spectre.

J'ai cherché à comparer directement les teintes des différentes portions de l'image photochromatique du spectre avec celles des parties correspondantes du spectre lumineux; mais je n'ai pu parvenir à aucun résultat satisfaisant. D'abord l'image une fois produite et altérée ultérieurement lorsqu'on l'expose à la lumière, ensuite la plaque étant polie lorsqu'on examine l'image, chaque teinte est mêlée de lumière diffuse et de la teinte propre de la couche sensible, qui est plus ou moins altérée suivant que le spectre solaire a agi plus ou moins fortement sur la lame. J'ai donc dû renoncer à cette comparaison; mais je crois que la succession des couleurs du spectre, les changements de teinte dans les mêmes parties où s'opèrent ces changements dans le spectre lumineux, et la reproduction des teintes composées, telles que le bistre, etc., comme il en sera question plus loin en traitant de la reproduction des images colorées, démontrent d'une manière évidente que les rayons lumineux tendent à imprimer leur couleur propre à la substance si remarquable dont j'ai décrit la préparation.

## IV. — *Action des écrans.*

Dans un Mémoire publié (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 257), j'ai étudié avec soin l'action de divers écrans incolores et colorés pour arrêter ou transmettre les rayons de diverse réfrangibilité qui impressionnent différentes substances chimiquement sensibles. J'ai montré que les écrans incolores, c'est-à-dire formés de substances qui n'absorbent pas les rayons lumineux compris etre les limites extrêmes A et H du spectre visible, peuvent être colorés par rapport à certaines substances sensibles, en ce sens que ces écrans peuvent absorber des

rayons situés en dehors de ces limites. Or, comme en général les corps chimiquement impressionnables ne sont pas impressionnés seulement entre les limites extrêmes du rayonnement lumineux, et que le maximum d'intensité des rayons actifs ne se trouve pas ordinairement au maximum d'intensité lumineuse du spectre, il n'est pas étonnant que des écrans transparents ne produisent pas des effets semblables sur des corps tels que le chlorure d'argent, la résine de gaïac, l'iodure d'argent, etc., qui ne sont pas sensibles entre les mêmes limites de rayonnement que la rétine. J'ai observé, en outre, que l'action absorbante des divers écrans incolores, solides ou liquides, que j'ai pu essayer, se fait inégalement sentir sur les rayons situés au delà du violet dans cette région où le chlorure d'argent noircit si promptement; quelques-uns de ces écrans arrêtent même en totalité les rayons situés au delà de H. Je citerai entre autres la dissolution de sulfate acide de quinine dans l'eau, qui est le corps le plus remarquable que j'aie observé. (Pour former cette dissolution, il suffit de faire dissoudre 1 ou 2 grammes de sulfate de quinine dans $\frac{1}{2}$ litre d'eau, aiguisé d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique.) Un écran de ce liquide, de 1 ou 2 centimètres d'épaisseur, mis sur la route d'un faisceau de rayons solaires, enlève presque en totalité la portion du rayonnement situé au delà des raies H; mais comme ces derniers rayons n'agissent que très-faiblement sur la rétine, il en résulte que la substance ne doit pas cesser d'être incolore. C'est ce qui a lieu, en effet; seulement la dissolution jouit de cette faculté, d'être bleue par réflexion et sensiblement jaunâtre par transparence sous une grande épaisseur.

Il résulte de ce qui précède qu'un écran liquide d'une solution de sulfate de quinine, mis sur la route d'un faisceau de rayons lumineux avant la formation du spectre solaire, doit empêcher le spectre d'agir au delà de H sur la matière photochromatiquement sensible, et s'opposer à cette im-

pression grisâtre qui s'opérait au delà du violet sur les images des spectres, comme je l'ai dit au § II, page 453. C'est ce que l'on observe, et l'image du spectre obtenu dans ces conditions se limite aux raies A et H. L'action remarquable de cet écran est très-précieuse, et m'a servi dans toutes les recherches dont je rapporterai plus loin les résultats. En effet, grâce à l'absorption que ce liquide fait éprouver aux rayons de l'extrême violet, on peut faire que la matière photochromatiquement sensible ne soit impressionnée qu'entre les mêmes limites que la rétine.

Il y a d'autres liquides qui partagent avec le sulfate de quinine en dissolution cette propriété, mais à un degré moindre; ce sont la créosote, l'essence d'amandes amères, etc. (*voyez* le Mémoire cité plus haut). Parmi les solides, j'ai observé que la dichorite jouissait aussi de cette faculté; mais comme le sulfate de quinine manifeste cette action d'une manière plus énergique, j'ai préféré son emploi.

Jusqu'ici il n'a été question que de l'action des écrans sur les rayons situés au delà du violet : afin que la matière sur laquelle nous avons opéré ne soit sensible qu'entre les mêmes limites de rayonnement que la rétine, il faudrait que l'on pût enlever la portion du rayonnement situé au delà du rouge A, et qui agit en noircissant fortement les plaques, mais je ne connais pas d'écran incolore jouissant de cette propriété. Si l'on colore un peu l'eau en bleu avec un sel de cuivre, alors cette extrémité rouge disparaît, et avec elle la teinte puce qui se produisait sur les spectres photochromatiques; mais on ne doit pas agir avec ces substances, car en faisant recuire les plaques comme il est dit au § III, on réduit beaucoup cette action au delà du rouge, et on peut même l'anéantir tout à fait. On doit donc seulement se borner à l'emploi de l'écran du sulfate de quinine qui absorbe les rayons situés au delà du violet.

La substance photochromatiquement impressionnable se colorant dans le spectre de toutes les nuances de cette

image, les écrans colorés, tels que verres colorés, etc., doivent donner leur couleur à cette matière lorsqu'on l'expose sous ces verres à l'action de la lumière diffuse ou solaire; mais il est certaines précautions à prendre pour qu'il en soit ainsi. D'abord il ne faut pas agir avec une plaque qui vient d'être préparée, et qui n'a pas été recuite; car alors, la lumière blanche agissant en donnant une teinte violette foncée ou noire, cette couleur, dans certains écrans, se mêle à la teinte produite par le verre coloré, et masque la coloration que l'on doit observer. Il est donc nécessaire d'agir avec les plaques préparées et recuites, comme il est dit au § III, puis de placer sur les écrans un écran liquide d'une solution de sulfate acide de quinine, afin que les rayons situés au delà du violet ne viennent pas compliquer l'action. On conçoit, en effet, qu'il soit bien plus important, dans cette circonstance, qu'en prenant des impressions de spectre, de se servir de cet écran liquide; car, dans le spectre, la coloration grise est rejetée en dehors du spectre, tandis que sous les verres colorés cet effet particulier se mêle à l'effet de coloration que l'on veut observer. Les difficultés que l'on rencontre pour obtenir toutes les nuances des verres colorés sur les plaques recuites, et produire en même temps le blanc très-pur sous un verre blanc, sont les mêmes que celles qui ont été signalées § III, à propos des impressions prismatiques; si la plaque est trop recuite, le verre blanc donne une image très-blanche, mais les verres jaunes et verts produisent une impression jaunâtre. Si elle ne l'est que peu, les verres jaunes et verts donnent des impressions colorées comme les verres; mais le verre rouge produit une teinte amarante foncée, à cause de l'action des rayons extrêmes rouges, et le verre blanc donne une couleur grise sale.

Cependant, avec un peu de soin, on peut préparer une plaque qui donne assez bien les diverses colorations des verres colorés; seulement il ne faut pas s'attendre à avoir

des couleurs comparables à celles que l'on obtient à l'aquarelle sur papier. Les teintes produites sont légères, mais assez visibles pour que des personnes habituées aux phénomènes d'optique puissent apprécier cette impression des teintes des rayons colorés. En général, les couleurs obtenues tendent à tourner au violet à cause de la teinte propre de la substance sensible.

Il est un moyen bien simple de se convaincre que les teintes composées des verres colorés reproduites sur la matière sensible sont bien dues aux teintes mélangées des divers rayons simples traversant ces verres. Il consiste à placer sur la route d'un faisceau de rayons solaires le verre coloré que l'on examine, avant de réfracter ce faisceau dans un prisme, et à recevoir sur la matière impressionnable le spectre produit par les rayons qui ont traversé le verre. Le spectre est alors composé de zones lumineuses plus ou moins séparées par des bandes obscures, et se reproduit exactement sur une plaque préparée, sauf les imperfections signalées §§ II et III, et provenant de la manière d'être de la matière elle-même. Pour citer un exemple, je supposerai que l'on place sur la route des rayons solaires avant leur réfraction un écran de verre bleu coloré par le cobalt; si ce verre n'est pas trop foncé, il donnera lieu à un spectre interrompu par trois grandes bandes noires, placées l'une entre le rouge et l'orangé, la seconde entre l'orangé et le vert, et la troisième entre le vert et le bleu; si le verre était foncé, on ne verrait que deux taches lumineuses, l'une rouge, l'autre bleue et violette. En recevant ce spectre interrompu sur une plaque préparée, on trouve, au bout d'un certain temps dépendant de l'intensité lumineuse, que l'image produite est la représentation du spectre lumineux. Là où se trouvent des bandes obscures, la plaque conserve sa couleur propre; dans les parties où la lumière a traversé le verre, la matière sensible s'est colorée de la couleur de la lumière, ou d'une teinte plus ou moins

pâle, suivant que la plaque a été plus ou moins chauffée, d'après ce que nous avons dit dans le paragraphe précédent. Cette expérience, que M. Biot m'avait prié de faire, jointe à la reproduction des raies principales du spectre, montre que du moment que les rayons lumineux d'une partie du spectre sont absorbés, toute action cesse sur la matière photochromatiquement sensible; c'est donc évidemment le même rayonnement que celui qui influence notre rétine, qui opère la coloration des plaques préparées. Si je n'ai pu reproduire les raies fines du spectre connu en faisant usage de l'iodure d'argent, je pense, comme je l'ai déjà dit plus haut, que cela tient à une irradiation causée par l'épaisseur de la couche impressionnable.

Je terminerai ce paragraphe en rappelant les conclusions du Mémoire cité plus haut (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 321), conclusions qui se trouvent confirmées par les résultats que j'ai rapportés dans ce Mémoire, savoir, que c'est un seul et même rayonnement qui donne lieu aux différents effets chimiques observés sur beaucoup de substances, aux effets de phosphorescence et aux effets lumineux, et que l'on doit rapporter ces effets si divers, à la différence qui existe entre les matières impressionnables, et non à la modification de l'agent qui les influenee.

### V. — *Reproduction des estampes colorées par décalcage, et des images de la chambre obscure.*

Puisque les différents rayons du spectre solaire donnent des nuances analogues à leur couleur, sur la matière sensible dont il est question dans ce Mémoire, et que de plus on peut préparer les lames d'argent de façon que la lumière blanche agisse en blanc sur leur surface, il résulte de là que si l'on projette sur ces lames des rayons lumineux mélangés donnant lieu à des teintes composées, ces teintes devront être reproduites comme les couleurs simples. Ainsi, en

superposant sur une lame de plaqué recouverte de la matière sensible, une estampe coloriée de façon que la partie peinte soit en contact avec la lame, et de plus, en pressant l'estampe sur la plaque à l'aide d'une lame de verre, puis exposant le tout à la lumière solaire ou diffuse, après un temps plus ou moins long, qui dépendra de l'intensité lumineuse et de l'épaisseur du papier de l'estampe, on trouvera cette estampe reproduite avec ses couleurs. On doit avoir soin de placer sur le verre une bouteille plate transparente, remplie d'une solution de sulfate acide de quinine, afin que cette bouteille, remplissant les fonctions d'un écran à faces parallèles, enlève les portions du rayonnement situées au delà du violet. Par cette addition, les blancs sont plus beaux. Cependant, si le papier de l'estampe est épais et que la lame soit recuite, on peut éviter cette superposition d'un écran liquide; mais en tout cas, il est toujours préférable d'en faire usage.

Il se présente ici les mêmes inconvénients dont nous avons parlé § III à propos du recuit des plaques. Pour avoir de beaux blancs, il faut nécessairement leur faire subir cette préparation; sans cela les blancs seraient gris ou violacés. Mais si le recuit est trop fort, les couleurs telles que le rouge, le bleu, le bistre, le violet, paraissent seules, et les jaunes et les verts sont à peine sensibles; si, au contraire, les plaques ne sont pas recuites, les jaunes et les verts deviennent apparents, mais le blanc ne se produit plus. Il faut donc se borner à un faible recuit ou à un recuit à 100 degrés, d'après les précautions indiquées § III, et risquer d'avoir des blancs ternes afin de faire venir en même temps les différentes couleurs sur la matière impressionnable. En général, quand on cherche à reproduire par décalcage les estampes colorées, les couleurs vives se marquent seules d'une manière satisfaisante, et les couleurs pâles n'apparaissent que -légèrement; on doit remarquer en effet que, par ce

procédé, les couleurs transmises par l'estampe ne sont pas excessivement vives, et que la lumière diffuse pénètre à travers le papier et agit sur la plaque. Mais si l'on s'en tient à une légère impression et qu'on soit habitué à la comparaison des teintes lumineuses, il est parfaitement évident pour l'observateur que les teintes, même les teintes composées, se reproduisent sur la lame, et que l'image obtenue est la représentation fidèle et colorée, quoique faible, de l'estampe.

Les peintures sur verre doivent se reproduire sur les plaques avec une grande vivacité de teinte; n'en ayant pas eu à ma disposition, je n'ai pu expérimenter par ce procédé.

Si l'on reproduit par décalcage les estampes coloriées, à plus forte raison doit-on reproduire les images de la chambre obscure, qui sont si vives de couleur et à peine mêlées de lumière diffuse lorsque les objectifs sont bien construits. Mais ici se présente la question de temps qui n'entrait pas en ligne de compte dans le décalcage à cause de l'énorme intensité de la lumière qui traversait l'estampe, et qui tient à la faible intensité des images de la chambre obscure, eu égard à la paresse de la substance, si je puis m'exprimer ainsi, c'est-à-dire à la lenteur avec laquelle se produisent les impressions colorées. Pour donner une idée du temps nécessaire à cette formation, je dirai qu'avec une chambre obscure munie d'un bon objectif double et destinée à faire des portraits au daguerréotype sur quart de plaque, il faut mettre dix ou douze heures pour obtenir une bonne image d'une gravure colorée placée à $1\frac{1}{2}$ mètre de l'objectif, et encore la gravure étant exposée au grand soleil pendant ce temps.

Cependant, malgré cette lenteur et les nombreux essais que j'ai tentés avant d'obtenir de bonnes épreuves, j'ai fait quelques images que j'ai montrées à diverses personnes, et qui présentaient des teintes bien plus belles que celles des

images obtenues par le décalcage. Les jaunes et les verts paraissaient bien; quant aux rouges, aux bleus, aux violets et aux blancs, ils étaient superbes; mais j'ai échoué dans la production des vues où se trouvaient des arbres, et je n'ai pu faire paraître nettement le vert des feuillages; je ne suis parvenu qu'à obtenir des teintes verdâtres faibles. J'attribue ce mauvais résultat à la faible intensité de cette lumière verte et à la difficulté d'avoir un recuit de la plaque sensible qui permette de saisir les teintes vertes, tout en étant assez fort pour donner les blancs. Peut-être avec de l'habitude, en opérant souvent, parviendrait-on à ce résultat; mais pour moi, j'ai regardé cette question comme secondaire et je ne m'y suis pas arrêté, sachant que, quant à présent, on ne peut nullement tirer parti de ce procédé pour les arts.

J'ai été conduit à la préparation d'une couche sensible de chlorure d'argent beaucoup plus prompte à s'impressionner que celle qui est fournie par la pile. On l'obtient, comme je l'ai dit (page 448, en note), en plongeant simplement une lame de plaqué bien décapée dans une solution de bichlorure de cuivre, la retirant rapidement au bout de peu d'instants, puis la lavant lorsqu'on voit qu'elle a une belle teinte jaunâtre précédant le violet-bleu du premier ordre des anneaux colorés. Cette lame, en effet, s'impressionne plus de dix fois plus vite que les couches obtenues par tout autre mode de préparation, et donne du blanc avec la lumière blanche sans qu'il soit nécessaire de la recuire; mais les teintes sont toujours grises, et ce n'est que dans les premiers instants que les couleurs produites sont les mêmes que celles des rayons actifs. Après de nombreux essais tentés avec cette préparation, n'obtenant pas de nuances qui approchassent de celles que l'on a avec la pile, j'ai préféré ce dernier mode d'opération, malgré la lenteur avec laquelle cette dernière couche s'impressionne.

## VI. — *Altération des images à la lumière.*

Les images photochromatiques du spectre et celles de la chambre obscure une fois produites, peuvent se conserver indéfiniment dans l'obscurité; mais elles s'altèrent à la lumière, et la substance continue à s'impressionner suivant la couleur des rayons avec l'aide desquels on l'éclaire. Si l'on met une de ces images sous un verre rouge ou sous un verre bleu, l'image disparaît, et la surface devient rouge ou bleue. Si on lave une lame recouverte d'une image photochromatique dans un des dissolvants du chlorure d'argent blanc, tel que l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude, le chlorure de sodium, les chlorures alcalins, etc., toutes les couleurs disparaissent, et il ne reste plus que la trace du spectre ou le dessin de l'image de la chambre obscure, en blanc sur le fond bruni de la plaque d'argent. Ce dessin incolore montre qu'en même temps que la matière sensible s'est colorée il y a eu réaction chimique, puisque cette trace blanche qui reste dans les endroits frappés précédemment par la lumière a tous les caractères de l'argent métallique en poudre très-ténue, s'enlevant au moindre frottement. Ce résultat montre donc que l'on ne peut produire sur la même plaque des images différentes par des alternatives d'expositions à des lumières diverses; car, après un certain temps, quand la surface a été impressionnée suffisamment, elle devient inhabile à donner des couleurs, étant chimiquement décomposée. En la lavant alors à l'ammoniaque, la lame reste couverte d'une poussière d'argent métallique.

L'explication du phénomène de coloration semble, d'après cela, fort compliqué. Actuellement je n'émettrai aucune théorie à ce sujet; je me bornerai à dire qu'il est possible que la couche sensible soit un sous-chlorure d'argent, et que, lors de la décomposition de ce sous-chlorure et de son passage à un état de chloruration moindre par l'action du rayonnement, les rayons actifs, par un effet

dont maintenant, dans l'état actuel de la science, nous ne nous rendons pas compte, impriment leur couleur propre à ce sous-chlorure, c'est-à-dire font que cette substance, lorsqu'elle est frappée par la lumière diffuse, réfléchit de préférence les rayons de même réfrangibilité que ceux qui ont agi sur elle.

Je me fonde, pour dire que la couche photochromatiquement sensible est un sous-chlorure, sur l'expérience suivante :

Si l'on prend du chlorure d'argent blanc nouvellement précipité, bien lavé dans l'obscurité, qu'on l'étende sur une lame de verre dépoli ou sur du papier, et que l'on couvre une moitié de la surface enduite avec un écran opaque, alors on pourra exposer légèrement à la lumière la partie non recouverte par l'écran. Si l'on projette ensuite un spectre solaire sur cette surface moitié impressionnée, moitié non impressionnée, de façon que la ligne de séparation de ces deux parties coupe longitudinalement le spectre en deux, on pourra suivre l'action simultanée du spectre sur le chlorure non impressionné et impressionné. On voit alors, au bout de quelque temps, si l'on a éliminé convenablement toute lumière diffuse, que depuis le bleu jusqu'au delà du violet prismatique, les chlorures impressionnés et non impressionnés sont également colorés en violet; depuis le rouge jusque vers le bleu, aucun effet n'est produit sur le chlorure non impressionné au bout d'une demi-heure de l'action du spectre, tandis que sur la portion impressionnée primitivement, le rouge a donné une légère teinte rose, et le vert une teinte verdâtre. Si, au lieu de se servir du chlorure blanc bien lavé, on fait usage de papier photogénique dans lequel le nitrate d'argent est en excès, les effets sont compliqués et la coloration peut être entièrement masquée. On observe alors depuis le bleu jusque vers le rouge des effets de continuation que j'ai décrits il y plusieurs années.

Je dois encore mentionner un fait assez curieux, se rap-

portant aux changements chimiques qui peuvent s'opérer dans cette circonstance. Peut-être plus tard, lorsque l'on connaîtra mieux ces phénomènes, pourra-t-il se lier avec leur explication ; le voici :

Parmi les dissolutions qui détruisent les couleurs des images photochromatiques, substances qui décomposent le sous-chlorure d'argent en chlorure blanc qui se dissout, et argent métallique qui reste, la plus active est, sans contredit, la solution aqueuse du gaz ammoniac ou l'ammoniaque liquide. Vient-on à laver avec ce liquide une épreuve de spectre coloré; toute coloration disparaît, comme je l'ai déjà dit plus haut, et le spectre apparaît comme une bande grisâtre sur le fond bruni de la plaque. Mais si l'on examine cette trace avec attention lorsque la lame est encore humide, on voit que l'extrémité, qui était rouge avant le lavage, a une légère teinte verdâtre, tandis que l'extrémité, auparavant violette, tourne au bleuâtre : ces teintes sont complémentaires des premières; une fois la plaque sèche, cet effet disparaît. On le retrouve aussi immédiatement après le lavage des dessins photochromatiques provenant des estampes coloriées et lorsque la lame est encore humide ; ainsi il y a tendance à la production de teintes complémentaires, surtout sur les parties précédemment rouges : il est impossible, quant à présent, de rendre compte de ces effets.

J'ai essayé toutes espèces de réaction afin de tâcher de rendre les images inaltérables à la lumière, mais je n'y suis pas parvenu; il faudrait pouvoir décomposer ce sous-chlorure d'argent, et lui enlever son chlore sans que sa couleur disparût. Toutes les tentatives faites jusqu'ici ont été infructueuses, et du moment que la substance a été altérée, les couleurs ont disparu.

### *Résumé et conclusions.*

Nous avons établi, par les résultats précédents, qu'il est possible de préparer une surface chimiquement impressionnable prenant les couleurs de la lumière qui la frappe, de-

venant rouge sous l'influence des rayons rouges, bleus sous l'influence des rayons bleus, etc., et enfin blanche sous l'action de la lumière blanche. Non-seulement les couleurs simples du spectre se reproduisent sur cette substance remarquable, mais encore les couleurs composées. Il résulte de là que c'est bien la lumière qui imprime ses couleurs propres à cette substance, et que celle-ci peut servir de toile sur laquelle les images de la chambre obscure viennent se peindre avec leurs nuances. Ce corps est le seul, jusqu'à présent, qui jouisse de cette faculté. Si la question de peindre avec la lumière est résolue scientifiquement, ce que l'on ne croyait pas possible avant les résultats que j'ai exposés dans ce Mémoire, elle n'est pas résolue artistiquement, car on ne peut conserver les images produites qu'à l'obscurité. En les exposant de nouveau à la lumière, celle-ci continue à agir sur la substance sensible qui prend une teinte uniforme.

J'ai étudié avec soin les transformations étonnantes que subit cette matière si remarquable, mais je n'ai pu parvenir à fixer les images de façon à ce qu'elles puissent être continuellement exposées au jour sans s'altérer : peut-être le problème de la fixation est-il impossible à résoudre avec cette matière; dans le doute, j'ai mieux aimé publier mes recherches, afin de guider les personnes qui voudraient s'occuper de cette question.

Les teintes des images que j'ai obtenues ne sont pas aussi belles que celles des peintures à l'aquarelle; elles sont un peu ternes, et peuvent se comparer à une ébauche sur ivoire ou sur porcelaine, et tournent toujours un peu au violet, qui est la teinte propre de la couche; mais je ne doute pas qu'avec un peu d'habitude, même à l'aide du procédé que je décris, on ne parvienne à de bien meilleurs résultats, si j'en juge par quelques épreuves obtenues par hasard, et qui étaient très-belles. Actuellement la question à résoudre artistiquement est la question de la fixation; quant à moi, j'ai atteint le but que je m'étais proposé au commencement

de ces recherches, qui était de prouver que la lumière peut imprimer ses couleurs propres à une substance chimiquement sensible et que l'on pouvait peindre avec la lumière. Si je puis, par des recherches ultérieures, résoudre cette seconde partie de la question, la fixation ultérieure de ces images, je m'estimerai heureux d'avoir pu parvenir à cette application, en suivant l'étude théorique des altérations des corps sous l'influence de la lumière.

Il est impossible, dans l'état actuel de la science, d'expliquer ces effets de coloration; cependant je ne puis m'empêcher de rapporter la comparaison suivante, d'après laquelle on peut se faire une idée de la nature de ces phénomènes. La lumière étant le résultat de vibrations transmises des corps lumineux à la rétine, et chaque rayon du spectre correspondant à une vitesse de vibration différente, il peut se faire que la substance sensible qui a été impressionnée par un rayon ou par des vibrations d'une certaine vitesse ait acquis la faculté de vibrer plus facilement ensuite sous l'action des vibrations de même vitesse que celle de ce rayon. Ainsi il se produirait, dans cette circonstance, le même phénomène qui se passe quand une série de sons vient frapper une corde tendue; il n'y a que les sons de même hauteur que celui que rend la corde qui mettent celle-ci en vibration. De même, dans ces phénomènes, un faisceau de lumière diffuse qui vient frapper une image photochromatique renfermant une masse de vibrations différentes, chaque partie de l'image vibrerait de préférence sous l'influence des rayons semblables à ceux qui ont agi pour la produire, et alors les rayons réfléchis par les divers points se trouveraient identiques à ceux qui lui ont donné naissance. Mais comment se fait-il que d'autres substances chimiquement sensibles ne donnent pas lieu à des effets analogues, et qu'il n'y ait que la substance dont j'ai parlé qui jouisse de cette faculté? C'est ce que des recherches ultérieures pourront apprendre.

Ce travail fait partie des recherches que j'ai entreprises, depuis plusieurs années, sur un grand nombre de substances qui changent chimiquement d'état sous l'action des rayons solaires; mais comme les effets de coloration dont il a été question peuvent se séparer de ce grand travail, qui est loin d'être terminé, je les ai décrits avec soin dans ce Mémoire, afin de le soumettre au jugement de l'Académie.

## RECHERCHES SUR LES USAGES DU SUC PANCRÉATIQUE DANS LA DIGESTION;

PAR M. CL. BERNARD.

Depuis longtemps les anatomistes considèrent le pancréas comme une glande salivaire abdominale. Guidés sans doute par la même induction et aussi par des expériences insuffisantes, quelques physiologistes dans ces derniers temps ont donné au suc pancréatique les attributs de la salive. Cette comparaison entre le pancréas et les glandes salivaires est fausse, et elle est bien loin d'exprimer les usages du suc pancréatique dans les phénomènes de la digestion.

Je me propose pour but, dans ce travail, de démontrer expérimentalement *que le fluide pancréatique est destiné, à l'exclusion de tous les autres liquides intestinaux, à modifier d'une manière spéciale, ou autrement dit à digérer les matières grasses neutres contenues dans les aliments, et à permettre de cette manière leur absorption ultérieure par les vaisseaux chylifères.*

Avant d'entrer dans le détail des expériences, j'indiquerai avec soin, quoique très-brièvement, les circonstances variables de l'expérimentation qui peuvent modifier les propriétés du suc pancréatique, afin que les résultats

que j'annoncerai soient mieux précisés et plus faciles à reproduire.

1. — *De l'extraction du suc pancréatique et des conditions de sa sécrétion.*

Jusqu'à présent, j'ai extrait du suc pancréatique sur trente-quatre chiens. Le procédé expérimental que j'ai employé à cet effet est le procédé ordinaire mis en usage par M. Magendie, puis par MM. Tiedemann et Gmelin, Leuret et Lassaigne, etc., qui consiste à pratiquer dans l'hypochondre droit au-dessous du rebord des côtes une incision qui permette d'amener au dehors le duodénum et une partie du pancréas. Puis on isole, aussi rapidement que possible, chez le chien, le plus gros des deux conduits pancréatiques, dans lequel on fixe par une ligature un petit tube d'argent. On fait ensuite rentrer le pancréas et le duodénum dans l'abdomen, et on ferme la plaie par une suture, en ayant soin de laisser sortir au dehors l'extrémité libre du tube d'argent à l'aide duquel on doit recueillir le fluide pancréatique. Pour cela on attache sur le bout du tube une petite vessie de caoutchouc qu'on a préalablement comprimée de manière à en chasser l'air et à produire une aspiration sur le liquide par la tendance des parois du caoutchouc à reprendre leur forme primitive. Cet appareil tient habituellement deux ou trois jours en place, puis il tombe avec la ligature qui étreignait le conduit pancréatique. Les chiens ne meurent jamais de cette opération quand elle est bien faite. La plaie se cicatrise facilement, et le conduit pancréatique se régénère avec une très-grande rapidité.

En suivant strictement ce procédé sur un grand nombre d'animaux, j'ai observé que la quantité de suc pancréatique obtenue est d'autant plus grande qu'on opère avec plus de célérité et qu'on laisse le pancréas exposé à l'air moins longtemps. Mais indépendamment du mode opératoire, il y a

encore d'autres conditions nécessaires à connaître. Ainsi, c'est au début du travail de la digestion que la sécrétion du suc pancréatique est plus abondante, et à ce moment on peut en obtenir environ 2 grammes par heure chez un chien de taille ordinaire. Pendant l'abstinence au contraire, la sécrétion du suc pancréatique est à peu près nulle, et la quantité qu'on obtient est insignifiante et toujours insuffisante pour l'étude. A ces deux instants, le pancréas présente, du reste, une apparence essentiellement différente. Pendant l'abstinence, le tissu de l'organe est pâle et d'un blanc laiteux, tandis que, pendant la digestion, il est rouge, turgide et gorgé de sang.

Mais joint à ces circonstances qui font varier la *quantité* de suc pancréatique obtenu, j'en ai trouvé d'autres beaucoup plus importantes à signaler, parce qu'elles altèrent profondément sa *qualité*. En effet, en suivant le procédé expérimental précédemment décrit, il arrive qu'au bout d'un certain temps après l'opération, l'animal est pris de fièvre et que son pancréas et les parois du ventre divisées deviennent le siége d'un état morbide particulier qui suit toutes les plaies, et qu'on appelle *état de réaction inflammatoire*. Ce qu'il y a de particulier alors, c'est que la quantité de suc pancréatique sécrété, au lieu de diminuer, augmente au contraire considérablement. Mais ce liquide pancréatique morbide, quoique toujours alcalin, a perdu sa visquosité et ne possède plus aucune de ses propriétés caractéristiques ainsi que nous le verrons.

Cette altération du suc pancréatique par maladie du pancréas se manifeste au bout d'un temps variable, ordinairement le lendemain, mais parfois aussi très-peu de temps après l'opération, surtout quand celle-ci a été laborieuse et que les viscères abdominaux sont restés lougtemps exposés à l'air.

Il faut donc, sous le rapport de la qualité, distinguer deux sortes de suc pancréatique : 1° celui que nous appellerons

*normal*, et qui est sécrété aussitôt après l'opération avant que le pancréas soit devenu malade : 2° celui que nous appellerons *morbide*, et qui est sécrété au moment où les symptômes dits de *réactions inflammatoires* se développent dans le pancréas et dans la plaie du ventre. Cette distinction sera utile non-seulement pour étudier les propriétés physiques et chimiques du suc pancréatique, mais de plus elle deviendra indispensable pour se rendre compte de ses propriétés physiologiques dans l'acte de la digestion.

## II. — *Caractères physiques et chimiques du suc pancréatique.*

Le suc pancréatique normal et obtenu dans de bonnes conditions, est un liquide limpide, incolore, visqueux et gluant, coulant par grosses gouttes perlées ou sirupeuses, et devenant mousseux par l'agitation. Ce fluide est sans odeur caractéristique ; placé sur la langue, il donne la sensation tactile d'un liquide visqueux ; son goût a quelque chose de salé qui est assez analogue à la saveur du sérum du sang. Ainsi que M. Magendie et quelques autres observateurs, j'ai constamment rencontré la réaction du suc pancréatique très-manifestement alcaline au papier de tournesol ; je ne l'ai jamais, dans aucun cas, trouvé neutre ni acide. Le liquide pancréatique normal, exposé à la chaleur, se coagule en masse et se convertit en une matière concrète d'une grande blancheur. La coagulation est entière comme s'il s'agissait du blanc d'œuf. Le suc pancréatique est également précipité par les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique concentrés. Les sels métalliques, l'esprit-de-bois et l'alcool coagulent également d'une manière complète la matière organique du suc pancréatique. Les acides acétique, lactique et chlorhydrique étendus ne la coagulent pas. Les alcalis n'y produisent non plus aucun précipité, et ils redissolvent la matière du suc pancréa-

tique quand elle a été préalablement coagulée par la chaleur, les acides ou l'alcool.

J'ai constaté que chez le cheval, le lapin, les oiseaux (poules et pigeons), le suc pancréatique obtenu dans de bonnes conditions est, comme le chien, un liquide incolore plus ou moins filant, à réaction très-nettement alcaline et se coagulant complétement par la chaleur.

En résumant les caractères du suc pancréatique, il semble bien qu'on soit en droit d'en conclure, comme l'ont fait M. Magendie et MM. Tiedemann et Gmelin, que le suc pancréatique se comporte aux réactifs comme un liquide albumineux. En effet, une matière soluble qui se coagule par la chaleur et les acides, possède bien les caractères assignés à l'albumine. Cependant, sous le point de vue physiologique, il n'y aucune analogie entre le suc pancréatique et un liquide albumineux, ainsi que nous le verrons. Or, comme je prouverai que c'est ce principe coagulable qui est le principe actif dans la digestion, j'arrive forcément à conclure que la matière organique du suc pancréatique jouit de propriétés physiologiques qui n'appartiennent pas à l'albumine. J'ai pu, en effet, trouver des caractères pour distinguer cette substance d'avec l'albumine. Je me bornerai à citer le suivant, qui me paraît significatif.

Quand la matière du suc pancréatique a été coagulée par l'alcool absolu, puis desséchée à une douce chaleur, elle se redissout avec facilité et en totalité dans l'eau, tandis que l'albumine traitée de la même façon ne se redissout plus d'une manière semblable. J'ajouterai qu'en se redissolvant, la matière pancréatique donne à l'eau la visquosité particulière et toutes les propriétes physiologiques du suc pancréatique, de sorte qu'on ne peut douter que ce soit bien là réellement sa matière active.

Le suc pancréatique morbide ou altéré est un liquide de consistance aqueuse, dépourvu de visquosité, habituellement incolore, mais souvent opalescent et quelquefois co-

loré en rougeâtre. Ce fluide présente une saveur salée et nauséeuse en même temps. Sa réaction est toujours fortement alcaline; mais il ne coagule plus par la chaleur ni par les acides, ce qui le distingue essentiellement du suc pancréatique normal.

III. — *Propriétés physiologiques du suc pancréatique, en dehors de l'animal.*

J'ai dit, en commençant, que le suc pancréatique était destiné, à l'exclusion de tous les autres liquides intestinaux, à modifier d'une manière spéciale les matières grasses neutres qui peuvent se rencontrer dans les aliments. Rien n'est si facile à démontrer en faisant agir directement dans un tube le suc pancréatique sur les matières grasses.

Quand on mélange à la température de 38 à 40 degrés du suc pancréatique avec de l'huile, du beurre ou de la graisse, on voit que la matière grasse se trouve instantanément émulsionnée de la manière la plus complète par le suc pancréatique. Il en résulte un liquide blanchâtre et crémeux semblable à du chyle. En examinant de plus près les caractères de cette émulsion, il devient bientôt évident que sous l'influence du suc pancréatique la matière grasse n'a pas été simplement divisée et émulsionnée, mais qu'elle a été en outre modifiée chimiquement. En effet, au moment du mélange de la matière grasse neutre avec le suc pancréatique alcalin, le tout possède une réaction alcaline très-nette, tandis que, bientôt après, le liquide acquiert une réaction très-manifestement acide. Au laboratoire de M. Pelouze, avec MM. Barreswil et Margueritte, nous avons examiné ces produits, et nous avons facilement reconnu que la graisse avait été dédoublée en acide gras et en glycérine. Quand on choisit le beurre pour opérer l'émulsion avec le suc pancréatique, bientôt l'acide butyrique est reconnaissable à son odeur caractéristique.

De ce qui précède, il résulte clairement *que le suc*

*pancréatique possède, en dehors de l'animal, la propriété d'émulsionner instantanément et d'une manière complète les matières grasses neutres et de les dédoubler ensuite en acide gras et en glycérine.*

Le suc pancréatique jouit seul de cette propriété, à l'exclusion de tous les autres liquides de l'économie. J'ai essayé comparativement sur les matières grasses neutres, l'action de la bile, de la salive, du suc gastrique, du sérum du sang, du liquide céphalo-rachidien, et aucun de ces liquides n'a émulsionné ou modifié la graisse.

Tous les résultats précédents ont été reproduits un grand nombre de fois, et les expériences sont si nettes et si simples à répéter, que chacun pourra les vérifier avec facilité.

Mais c'est ici le lieu de rappeler la distinction essentielle que nous avons établie entre le suc pancréatique normal et le suc pancréatique morbide ou altéré. En effet, cette émulsion instantanée des matières grasses neutres et leur dédoublement en glycérine et en acide gras, ne sont effectués que par le suc pancréatique normal, c'est-à-dire par le suc pancréatique visqueux, alcalin, se coagulant en masse par la chaleur et les acides. Si, au contraire, on mélange par l'agitation avec de l'huile ou de la graisse, du suc pancréatique morbide ou altéré, c'est-à-dire du suc pancréatique toujours alcalin, mais devenu aqueux, dépourvu de visquosité et ne coagulant plus par la chaleur ni par les acides, son action sur les matières grasses est nulle, et il s'opère bientôt une séparation entre le suc pancréatique inerte et la graisse non modifiée.

### IV. — *Propriétés du suc pancréatique étudiées dans l'animal vivant.*

D'après ce qui a été établi précédemment, il était permis de penser que chez les animaux vivants, le suc pancréatique se trouvant toujours à l'état normal, il devien-

drait facile de constater son action spéciale sur les matières grasses neutres. Il résultera, en effet, des expériences qui vont suivre, que le suc pancréatique, en émulsionnant et en modifiant les matières grasses, les rend absorbables, et devient de cette manière l'agent indispensable et unique de la formation de ce liquide blanc homogène qui circule dans les vaisseaux lactés, et auquel on donne le nom de *chyle*. Ce n'est point le moment de discuter la signification du mot *chyle*; je rappellerai seulement un fait parfaitement connu des physiologistes, c'est que les vaisseaux chylifères ou lactés ne contiennent un liquide blanc laiteux qu'à la condition qu'ils aient absorbé des matières grasses dans l'intestin. De sorte que le chyle limpide et transparent est un chyle dépourvu de matières grasses, tandis qu'un chyle blanc laiteux homogène est un chyle chargé de graisse. Cela étant établi, il est très-facile de démontrer que c'est le suc pancréatique qui émulsionne et modifie dans l'intestin la matière grasse, et la rend absorbable par les chylifères. En effet, quand j'ai lié sur des chiens les deux conduits pancréatiques, j'ai toujours vu que la graisse traversait l'appareil digestif sans avoir été modifiée, et que le chyle était limpide, incolore, et totalement dépourvu de matière grasse.

On pourrait se contenter de cette manière d'expérimenter : mais j'ai trouvé un autre moyen de démontrer le même fait par une expérience préparée en quelque sorte par la nature, et des plus faciles à reproduire. C'est chez le lapin que la nature semble avoir prévenu les désirs de l'expérimentateur, en faisant ouvrir, par une bizarrerie singulière, le canal pancréatique qui est unique, très-bas dans l'intestin, à 35 centimètres au-dessous du canal cholédoque. Or, lorsqu'on ingère de la graisse dans l'estomac d'un lapin, il arrive qu'elle reste inaltérée en contact avec le suc gastrique, et qu'elle descend dans l'intestin sans éprouver aucune modification, jusqu'au point où vient se déverser le

suc pancréatique, à 35 centimètres au-dessous de la bile, et c'est aussi précisément après l'abouchement du canal du pancréas, que les vaisseaux chylifères commencent à contenir un chyle blanc graisseux, tandis que plus haut ils ne renferment qu'un chyle incolore et transparent. Il y a donc chez le lapin, dans ces conditions, les deux espèces de chyle : le chyle transparent et dépourvu de graisse, provenant des 37 centimètres d'intestins situés avant l'abouchement du canal pancréatique, et le chyle blanc homogène chargé de graisse, provenant des portions de l'intestin grêle placées au-dessous de l'abouchement du canal pancréatique.

L'aspect des chylifères chez un lapin soumis à cette expérience démontre d'une manière très-simple et décisive que le liquide qu'on appelle le chyle ne peut être formé sans le concours du suc pancréatique.

## *Conclusion.*

Actuellement je pense avoir atteint le but que je m'étais proposé au commencement de ce Mémoire, c'est-à-dire que je crois qu'il reste démontré expérimentalement, que le suc pancréatique est spécialement destiné à digérer les matières grasses neutres alimentaires, et à permettre leur absorption par les vaisseaux chylifères.

Je pense avoir apporté à l'appui de ce que j'ai avancé, des preuves expérimentales suffisantes; cependant il me reste à apprécier quelques faits qui pourraient paraître opposés à ce que j'ai dit.

Brodie, en 1823, ayant fait la ligature du canal cholédoque sur des chats, trouva qu'après cette opération la graisse n'était plus émulsionnée dans l'intestin, et que le chyle de ces animaux était limpide et dépourvu de matière grasse. D'où i ... que c'était la bile qui émulsionnait les matières g ... ndait absorbables. Voulant vé-

rifier cette assertion, M. Magendie lia le canal cholédoque sur des chiens, et il observa, contrairement à Brodie, que malgré l'absence de la bile dans l'intestin, la graisse avait été émulsionnée et que les chylifères des chiens contenaient un chyle blanc laiteux chargé de graisse. Ces résultats différents ont maintenant leur explication très-simple. Chez le chat, le canal cholédoque s'anastomose avec le conduit pancréatique avant de s'ouvrir dans l'intestin; de sorte que Brodie, ayant par le fait empêché l'abouchement des deux canaux réunis, a dû empêcher l'action du suc pancréatique sur la graisse. Seulement, dans sa conclusion, cet expérimentateur a attribué à la bile ce qui appartenait réellement au liquide du pancréas.

M. Magendie fit ses expériences sur des chiens, où le canal cholédoque est au contraire complétement isolé des deux conduits pancréatiques. Or il est évident qu'après cette opération, l'écoulement du suc pancréatique étant resté libre, la graisse a dû s'émulsionner et le chyle se montrer blanc et chargé de graisse.

Ces expériences ne sont donc point en contradiction; la différence des résultats s'explique par la disposition particulière des insertions des conduits pancréatiques sur les espèces d'animaux qui ont servi aux expériences, et ces faits, au lieu de s'exclure, viennent au contraire l'un et l'autre à l'appui de mes expériences, pour prouver que c'est bien le suc pancréatique et non la bile qui émulsionne la graisse pour la faire passer dans le chyle.

En terminant, je dois encore ajouter que les expériences rapportées dans mon travail n'infirment nullement les observations de MM. Bouchardat et Sandras, qui apprennent que l'amidon est transformé en glucose par le suc pancréatique. A ce sujet, je ferai seulement remarquer que cette action du suc pancréatique sur l'amidon, que j'ai également constatée, est loin de lui être spéciale. C'est une propriété générale qui appartient à la salive mixte de

l'homme et des animaux, au sérum du sang et à tous les liquides alcalins de l'économie d'origine normale ou pathologique. C'est ce qui a été parfaitement établi par les travaux de MM. Magendie et Rayer d'abord, et ensuite par des observations qui me sont propres. J'ajouterai, de plus, que cette transformation de l'amidon en glucose s'effectue tout aussi bien sous l'influence du suc pancréatique altéré que sous l'influence du suc pancréatique normal.

De tout cela je conclus que l'action de la transformation de l'amidon en glucose ne distingue pas le suc pancréatique des autres liquides alcalins de l'économie, tandis qu'au contraire sa faculté d'émulsionner et de modifier les matières grasses neutres constitue son rôle essentiel et spécial dans la digestion, puisqu'il ne partage cette propriété avec aucun autre fluide intestinal, et qu'il la perd aussitôt que sa matière coagulable active se trouve altérée.

## RECHERCHES SUR DE NOUVEAUX CORPS CHLORÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE BENZOIQUE;

PAR M. ÉDOUARD SAINT-EVRE,
Conservateur des collections de Chimie à l'École Polytechnique.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, dans la séances du 23 octobre 1848.)

Dans un travail remarquable, publié il y a quelques années, M. Fremy a fait voir qu'en combinant les forces oxydantes du chlore d'une part et des alcalis en dissolution concentrée de l'autre part, on venait à bout d'acidifier quelques oxydes métalliques. Plus récemment, M. Cahours, en épuisant l'action du chlore ou du brome sur des sels organiques à base de potasse, arriva à la découverte de corps intéressants. Je me suis proposé pour but de soumettre systématiquement à une réaction de ce genre les acides volatils à 4 atomes d'oxygène. La mobilité de la molécule, la netteté des réactions auxquelles ces corps sont susceptibles de

donner naissance, la beauté des produits qui en dérivent, me permettaient d'attendre d'une réaction nouvelle des résultats également nouveaux.

Je me suis particulièrement occupé de l'action du chlore sur une dissolution aqueuse rendue fortement alcaline de benzoate de potasse. Parmi les différentes hypothèses que la théorie permettait d'établir, et indépendamment des cas de substitution probables, pour ne pas dire certains, il y en avait une qui présentait un intérêt particulier. Si l'on pouvait enlever à la molécule benzoïque $C^{28} H^{12} O^4$, 4 atomes de carbone, on retomberait sur un nouvel acide dont les rapports avec la série phénique seraient faciles à saisir. Ce dernier, distillé sur des alcalis caustiques, fournissait nécessairement un hydrocarbure, en perdant de nouveau 2 équivalents de carbone à l'état d'acide carbonique, de manière à correspondre à la formule

$$C^{20} H^{12}.$$

Enfin cet hydrocarbure, à son tour, traité par la méthode de M. Zinin, devait donner naissance à un alcaloïde isomère ou polymère de la nicotine, en réservant toutefois le cas de la substitution du chlore à l'hydrogène.

C'était à l'expérience à prononcer en ce cas, et c'est le résultat de ces recherches que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie.

*Action du chlore sur le benzoate de potasse.*

L'expérience première consiste donc à faire passer un courant de chlore humide et à froid dans une solution aqueuse et fortement alcalisée de benzoate de potasse. Après beaucoup de tâtonnements inévitables, les doses qui ont le mieux réussi sont les suivantes :

| | |
|---|---|
| Acide benzoïque...... | 60 grammes; |
| Potasse à la chaux..... | 200 grammes; |
| Eau................. | 300 à 350 grammes, |

suivant le degré d'hydratation de la potasse du commerce, lequel est loin d'être constant.

On dissout à une douce chaleur la potasse, on y introduit ensuite l'acide benzoïque, et on attend que le tout soit refroidi avant d'y faire passer le courant du chlore. Il convient de terminer le tube à gaz, qui amène le chlore, par un tube large et ébréché à sa partie inférieure pour éviter les engorgements. Au bout de quelque temps, on voit la liqueur prendre les nuances successives du jaune, du jaune verdâtre, du vert clair, puis elle jaunit de nouveau et abandonne en dernier lieu un dépôt abondant sous la forme d'une bouillie grisâtre et cristalline. Pendant toute la durée de l'opération s'effectue un abondant dégagement d'acide carbonique, dont il est facile de constater la formation en faisant barbotter le gaz dans plusieurs flacons laveurs remplis d'eau de baryte. Une opération exécutée avec les quantités de matière précédemment indiquées dure environ deux jours.

Le précipité se compose : 1° de chlorate de potasse, dont la cristallisation est complétement modifiée par la présence de la manière organique, et qu'on obtient presque toujours, dans cette circonstance, sous la forme de prismes à quatre pans, longs, durs et cassants; 2° d'une petite quantité de benzoate de potasse non altéré; 3° du sel de potasse formé par un acide nouveau. Il reste enfin dans la liqueur surnageante du benzoate de potasse et du chlorure de potassium en dissolution.

On ajoute à la masse la moitié environ de son volume d'eau. On sature la liqueur, sous l'influence d'une chaleur modérée, au moyen d'un courant d'acide carbonique, et on achève la saturation au moyen d'une petite quantité d'acide chlorhydrique étendu. On porte alors le tout à l'ébullition; peu à peu le magma qui s'était précipité se redissout, et on voit aussitôt apparaître une substance oléagineuse, fusible vers 115 degrés, d'une couleur légèrement ambrée, plus dense que l'eau, et qui tantôt se précipite au fond de la capsule, tantôt surnage au contraire suivant le degré de concentration de la liqueur. On décante, et il reste la ma-

tière huileuse qui ne tarde pas à se concréter par le refroidissement. L'acide brut ainsi préparé est dur, cassant, à peine coloré d'une légère nuance jaunâtre, mais retient encore des quantités notables d'acide benzoïque, qu'il a dissous. On l'en débarrasse par des fusions répétées dans l'eau distillée et bouillante, et enfin on achève la purification par une série de cristallisations dans l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'acide benzoïque séparé de cette manière est réuni à celui que renfermait la liqueur décantée, puis filtré sur une toile et lavé à l'eau froide. On l'exprime avec soin, et en le soumettant à la fusion dans une capsule avec la petite quantité d'eau qu'il peut encore contenir, on ne tarde pas à en séparer une quantité nouvelle et souvent notable de l'acide en question, qu'il avait retenu dissous pendant la première séparation.

L'acide pur se présente en cristaux microscopiques groupés en choux-fleurs. En les plaçant sous le microscope, on les voit sous la forme de prismes aciculaires à quatre pans.

Il fond à la température de 150 degrés. Sa densité est de 1,29 à l'état fondu. Il bout à la température de 215 degrés.

Il est volatil sans décomposition, et se dépose pendant la distillation sur les parois de la cornue en aiguilles aplaties, d'un éclat gras, et groupées autour d'un centre commun.

Son odeur, surtout lorsqu'il a été fondu, est vive et pénétrante comme celle de tous les produits chlorés en général, mais tout à fait distincte de celle de l'acide qui lui a donné naissance.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},459$ de matière ont donné 0,119 d'eau et 0,837 d'acide carbonique; $0^{gr},222$ de la même matière ont donné 0,216 de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},270$ de matière ont donné 0,090 d'eau et 0,510 d'acide

carbonique ; 0,264 de la même matière ont donné 0,254 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr}$,442 de matière ont donné 0,139 d'eau et 0,812 d'acide carbonique ; 0,264 de la même matière ont donné 0,256 de chlorure d'argent.

IV. $0^{gr}$,525 de matière ont donné 0,509 de chlorure d'argent.

V. $0^{gr}$,311 de matière ont donné 0,095 d'eau et 0,571 d'acide carbonique ; 0,459 de la même matière ont donné 0,449 de chlorure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 49,72 | 51,51 | 50,09 | » | 50,06 |
| Hydrogène. | 2,87 | 3,70 | 3,50 | » | 3,39 |
| Chlore..... | 23,80 | 23,54 | 23,73 | 23,72 | 24,15 |
| Oxygène... | 23,61 | 21,25 | 21,68 | » | 22,40 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | 100,00 |

Or la formule

$$C^{24} H^{10} Cl^{2} O^{4}$$

donne :

| | | En centièmes. |
|---|---|---|
| $C^{24}$......... | 72 | 50,00 |
| $H^{10}$........ | 5 | 3,47 |
| $Cl^{2}$......... | 35 | 24,30 |
| $O^{4}$......... | 32 | 22,23 |
| | 144 | 100,00 |

On peut voir qu'au point de vue de sa composition, le nouvel acide se rattache à la série phénique à laquelle il est uni par un rapport fort simple. Si l'on remplaçait par la pensée le chlore par l'hydrogène, on aurait $C^{24} H^{12} O^{4}$, et, la formule de l'alcool phénique étant

$$C^{24} H^{12} O^{2},$$

on voit que ce dernier corps serait uni à l'acide en question par les liens qui unissent un aldéhyde à l'acide auquel il est susceptible de donner naissance en absorbant 2 équivalents d'oxygène.

Aussi, l'envisageant à ce point de vue, j'avais cru pouvoir lui donner le nom d'*acide phénisique monochloré*. L'étude de ses réactions m'a conduit à proposer de lui donner le nom d'*acide nicéique monochloré* ou *chloroni-*

*céique*, en raison des hydrocarbures auxquels il est susceptible de donner naissance.

L'acide chloronicéique, traité par l'acide sulfurique fumant, se combine avec lui de manière à donner naissance à un sel soluble de baryte représenté probablement par la formule

$$2SO^3, C^{24}H^8Cl^2O^3, BaO, H^2O,$$

comme le sulfobenzoate correspondant.

Traité par l'acide nitrique fumant, il donne naissance à un acide nitrogéné particulier sur lequel je reviendrai plus tard.

Distillé sur la chaux ou la baryte dans des circonstances convenables, il donne naissance à deux hydrocarbures, le premier liquide, le second solide. Il résiste à l'action prolongée d'un courant de chlore sec, même sous l'influence de la chaleur, ainsi qu'à l'action déchlorurante de l'amalgame de potassium.

*Chloronicéate d'argent.* — Préparé à la manière ordinaire, dans des liqueurs alcooliques, ce sel se précipite sous la forme de flocons blancs que le lavage et la dessiccation changent en une poudre cristalline.

Voici les nombres résultant de son analyse :

I. $0^{gr},502$ de matière ont donné 0,094 d'eau et 0,538 d'acide carbonique ; 0,404 de la même matière ont donné 0,175 d'argent par calcination.

II. $0^{gr},383$ de matière ont donné 0,070 d'eau et 0,410 d'acide carbonique ; 0,501 de la même matière ont donné 0,216 d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Carbone..... | 29,22 | 29,19 |
| Hydrogène... | 2,08 | 2,03 |
| Chlore....... | » | » |
| Argent...... | 43,31 | 43,11 |
| Oxygène..... | » | » |

La formule

$$C^{24}H^8Cl^2O^3AgO$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{24}$ ......... | 72 | 28,68 |
| $H^{8}$ ......... | 4 | 1,59 |
| $Cl^{2}$ ......... | 35 | 13,94 |
| Ag ......... | 108 | 43,02 |
| $O^{4}$ ......... | 32 | 12,77 |
| | 251 | 100,00 |

*Chloronicéate de baryte.* — C'est une poudre blanche cristalline peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool à chaud. Elle se décompose par la chaleur en donnant un mélange de deux hydrocarbures, l'un solide, l'autre liquide; il reste en même temps un résidu charbonneux.

I. $0^{gr},134$ de matière ont donné 0,074 de sulfate de baryte.

II. $0^{gr},511$ de la même matière ont donné 0,102 d'eau et 0,633 d'acide carbonique.

Ce qui fait, en centièmes :

| | |
|---|---|
| C ................. | 33,78 |
| H ................. | 2,21 |
| Ba ................. | 32,83 |

La formule

$$C^{24}H^{8}Cl^{2}O^{3}BaO$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{24}$ ............ | 72 | 34,12 |
| $H^{8}$ ............ | 4 | 1,89 |
| $Cl^{2}$ ............ | 35 | 16,58 |
| $O^{4}$ ............ | 32 | 15,19 |
| Ba ............ | 68 | 32,22 |
| | 211 | 100,00 |

*Chloronicéate d'ammoniaque.* — Récemment préparé par saturation directe de l'acide nicéique dissous dans l'alcool, le nicéate d'ammoniaque cristallise en larges lames micacées qui finissent par s'altérer à la lumière, et par se colorer en brun en devenant acides au papier de tournesol. A l'état pur, ce sel est fusible et volatil sans décomposition.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},466$ de matière ont donné 0,222 d'eau et 0,769 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},351$ de matière ont donné $28^{cc},1$ d'azote à 16 degrés et à la pression de $0^{m},756$.

Ce qui fait, en centièmes :

| | |
|---|---|
| C | 45,00 |
| H | 5,29 |
| Az | 8,99 |

La formule

$$C^{24}H^{10}Cl^{2}O^{4}, Az^{2}H^{6}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{24}$ | 72 | 44,72 |
| $H^{16}$ | 8 | 4,96 |
| $Cl^{2}$ | 35 | 21,73 |
| $O^{4}$ | 32 | 19,90 |
| $Az^{2}$ | 14 | 8,69 |
| | 161 | 100,00 |

*Éther chloronicéique.* — Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore. Sa densité est de 0,981 à 10 degrés. Il bout à 230 degrés. On le prépare à la manière ordinaire, au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux, et on le débarrasse, par une rectification sur de la litharge, de l'acide en dissolution qu'il pourrait retenir.

Voici les nombres résultant de son analyse :

I. $0^{gr},505$ de matière ont donné 0,237 d'eau et 1,037 d'acide carbonique; 0,266 de la même matière ont donné 0,220 de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},301$ de matière ont donné 0,141 d'eau et 0,618 d'acide carbonique.

Ce qui fait, en centièmes :

| | | |
|---|---|---|
| C | 55,99 | 55,98 |
| H | 5,21 | 5,20 |
| Cl | 20,23 | » |

La formule

$$C^{32}H^{18}Cl^{2}O^{4}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{32}$ | 96 | 55,87 |
| $H^{18}$ | 9 | 5,23 |
| $Cl^{2}$ | 35 | 20,34 |
| $O^{4}$ | 32 | 18,56 |
| | 172 | 100,00 |

*Amide chloronicéique.* — On l'obtient aisément en abandonnant dans un flacon pendant quelque temps une solution alcoolique de l'éther au contact de l'ammoniaque. L'amide cristallise, par l'évaporation, en lames incolores douées d'un éclat gras, fusibles à la température de 108 degrés. Le dosage d'azote en a été fait par la méthode de MM. Will et Warrentrapp.

Voici les nombres résultant de son analyse :

I. $0^{gr},670$ de matière ont donné 0,999 de chlorure double.

II. $0^{gr},330$ de matière ont donné 0,480 de chlorure double.

III. $0^{gr},505$ de matière ont donné 0,196 d'eau et 0,936 d'acide carbonique; 0,442 de la même matière ont donné 0,669 de chlorure double.

IV. $0^{gr},510$ de matière ont donné 0,195 d'eau et 0,944 d'acide carbonique.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C...... | » | » | 50,54 | 50,47 |
| H..... | » | » | 4,30 | 4,24 |
| Cl..... | » | » | » | » |
| Az...... | 9,48 | 9,25 | 9,58 | » |

La formule

$$C^{24} H^{8} Cl^{2} O^{2}, Az^{2} H^{4}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{24}$.......... | 72 | 50,34 |
| $H^{12}$......... | 6 | 4,19 |
| $Cl^{2}$.......... | 35 | 24,47 |
| $Az^{2}$......... | 14 | 9,79 |
| $O^{2}$.......... | 16 | 11,21 |
| | 143 | 100,00 |

Soumis aux agents d'oxydation, l'acide chloronicéique donne naissance à quelques produits dignes d'intérêt. L'acide nitrique fumant l'attaque avec violence, le dissout bientôt, et il ne tarde pas à se déposer un nouveau corps azoté soluble dans l'alcool et cristallisé en larges lames micacées douées d [illegible] ras. C'est l'acide nicéique, dans lequel l'atome [illegible] été remplacé par la vapeur nitreuse.

II. $0^{gr},301$ de matière ont donné $22^{cc},27$ d'azote à 15 degrés et à $0^{m},750$.

Ce qui fait, en centièmes :

| | |
|---|---|
| C | 33,77 |
| H | 2,29 |
| Cl | 19,67 |
| Az | 8,14 |

La formule

$$C^{20}\left(\begin{matrix}H^{8}\\ Az^{2}O^{4}\end{matrix}\right)Cl^{2}O^{4}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$ | 60 | 33,89 |
| $H^{8}$ | 4 | 2,26 |
| $Cl^{2}$ | 35 | 19,78 |
| $Az^{2}$ | 14 | 7,90 |
| $O^{8}$ | 64 | 36,17 |
| | 177 | 100,00 |

Ce serait donc par conséquent un isomère de l'acide citraconique $C^{20}H^{12}O^{8}$, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène auraient été remplacés l'un par du chlore, l'autre par 1 équivalent de vapeur nitreuse. Le manque de matière m'a empêché de le soumettre à une étude plus approfondie, j'ai voulu seulement signaler son existence. C'est probablement par suite de son mélange avec l'acide nitronicéique que les dosages d'azote relatifs à ce dernier présentent un léger excès en azote.

*Éther chloronitrique nitrogéné.*—Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

I. $0^{gr},359$ de matière ont donné 0,121 d'eau et 0,576 d'acide carbonique. 0,403 de la même matière ont donné 0,260 de chlorure d'argent. 0,255 de la même matière ont donné $15^{cc},4$ d'azote à 12 degrés et à $0^{m},745$.

Ce qui fait, en centièmes :

| | |
|---|---|
| C | 43,75 |
| H | 3,74 |
| Cl | 15,78 |
| Az | 6,69 |
| O | 31,14 |
| | 100,00 |

La formule

$$C^{24} H^6 Cl^2 Az^2 O^7, C^8 H^{10} O$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{32}$ | 96 | 44,23 |
| $H^{16}$ | 8 | 3,68 |
| $Cl^2$ | 35 | 16,12 |
| $Az^2$ | 14 | 6,44 |
| $O^8$ | 64 | 29,53 |
| | 217 | 100,00 |

Cet éther est solide, et cristallise en larges lames incolores.

*Nicène monochloré.* — Lorsqu'on essaye de distiller l'acide nicéique monochloré en présence d'un excès de chaux ou de baryte caustique, il s'opère une réaction assez compliquée. Il passe d'abord une substance liquide légèrement colorée en jaune brunâtre, puis la réaction semble s'arrêter pendant quelques instants. En continuant l'application de la chaleur, on voit se condenser dans le col de la cornue un produit solide d'un jaune citrin, en même temps que dans la panse de la cornue il s'opère une décomposition partielle, et il reste un résidu charbonneux. En reprenant ce résidu par l'eau, on y découvre de grandes quantités de chlorure de calcium. Cette expérience est une confirmation complète de celle de M. Hoffmann, s'il en fallait une aux résultats remarquables publiés par un savant aussi habile et aussi consciencieux. En effet, ce chimiste avait déjà remarqué qu'en distillant à la température du rouge sombre la chloraniline sur des alcalis hydratés, on venait à bout de régénérer l'aniline normale. De son côté, M. Paul Thenard avait aussi reconnu qu'en faisant passer sur de la chaux chauffée à la température du rouge sombre des éthers chlorés, on obtenait des hydrocarbures dont la molécule pouvait se doubler ou même se quadrupler. Ces faits sont l'explication simple et nette de ce qui se passe dans l'expérience en question. Le produit liquide qui passe dans la première partie de la distillation est, ou plutôt doit être (car il est fort difficile de l'obtenir dans un état de pureté absolue).

un hydrocarbure chloré correspondant à l'acide nicéique, et dérivant de lui directement. Le second est un hydrocarbure polynitrique, mais déchloruré en totalité ou en partie, suivant que l'opération a été conduite avec plus ou moins de succès. Enfin tous les deux, pour donner en un seul mot leur caractère le plus général, traités par le procédé de M. Zinin, sont susceptibles de produire des alcaloïdes correspondants, ou au moins des corps solubles immédiatement dans les acides et précipitables par les alcalis minéraux. L'acide nicéique monochloré perd donc, en présence des alcalis caustiques, 2 équivalents d'acide carbonique pour donner naissance à un premier hydrocarbure auquel je proposerai de donner le nom de *nicène monochloré*.

On peut se servir, pour sa préparation, de l'acide nicéique monochloré brut, tel que le donne la saturation directe par l'acide chlorhydrique étendu. On le débarrasse de la benzine qu'il peut contenir par une distillation ménagée au bain d'huile à la température de 90 degrés, et dans un courant de gaz carbonique ou d'hydrogène, car il est susceptible de s'altérer par l'ébullition au courant de l'air. Lorsque la benzine cesse de passer, on pousse la température de 290 à 295 degrés, époque à laquelle passe la majeure partie du liquide. Il reste alors un résidu qui ne tarde pas à se prendre en masse, et qui contient l'hydrocarbure solide mêlé à des quantités plus ou moins considérables de nicène monochloré, légèrement altéré par une aussi longue ébullition.

Ainsi préparé, le nicène monochloré présente les caractères suivants : c'est un liquide à peine coloré d'une teinte ambrée, qui ne tarde pas à se foncer de plus en plus au bout de quelques semaines en présence de l'air dans les flacons où il est renfermé. Sa densité est de 1,141 à la température de 10 degrés. Il bout à la température de 292 à 294 degrés. Voici [illegible]res résultant de son analyse :

I. $0^{gr},255$ de m[illegible] 0,134 d'eau et 0,571 d'acide

carbonique ; 0,347 de la même matière ont donné 0,491 de chlorure d'argent.

II. 0gr,530 de matière ont donné 0,259 d'eau et 1,181 d'acide carbonique; 0,401 de la même matière ont donné 0,569 de chlorure d'argent.

III. 0gr,245 de matière ont donné 0,125 d'eau et 0,544 d'acide carbonique ; 0,302 de la même matière ont donné 0,429 de chlorure d'argent.

IV. 0gr,325 de matière ont donné 0,158 d'eau et 0,723 d'acide carbonique; 0,432 de la même matière ont donné 0,613 de chlorure d'argent.

V. 0gr,305 de matière ont donné 0,147 d'eau et 0,677 d'acide carbonique; 0,279 de la même matière ont donné 0,395 de chlorure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | I. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C....... | 61,06 | 60,76 | 60,55 | 60,64 | 60,53 |
| H....... | 5,78 | 5,43 | 5,66 | 5,40 | 5,35 |
| Cl....... | 34,61 | 34,72 | 34,76 | 34,72 | 34,64 |
| | 101,45 | 100,91 | 100,97 | 100,76 | 100,52 |

La formule

$$C^{20}H^{10}Cl^{2}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$.............. | 60 | 60 |
| $H^{10}$.............. | 5 | 5 |
| $Cl^{2}$.............. | 35 | 35 |
| | 100 | 100 |

On voit que les analyses, quelque multipliées qu'elles soient, présentent constamment un léger déficit en chlore, et, au contraire, un excès constant ou à peu près en carbone et hydrogène. Il m'a été impossible d'arriver à des nombres plus exacts, vu la difficulté extrême et peut-être l'impossibilité de séparer complétement les deux hydrocarbures qui semblent se dissoudre l'un l'autre par un effet de masse.

*Détermination de la densité de vapeur.*

Voici les données de l'expérience :

| | | |
|---|---|---|
| I. | Excès de poids sur la tare du ballon... | 0,513 |
| | Volume du ballon................ | 171$^{cc}$ |
| | Température extérieure............ | 18° |
| | Température de la vapeur.......... | 300° |
| | Hauteur du baromètre ............ | 0$^{m}$,756 |
| | Densité trouvée.................. | 7,25 |
| II. | Excès de poids du ballon sur la tare... | 0,613 |
| | Volume du ballon................ | 186$^{cc}$,3 |
| | Température extérieure ........... | 16° |
| | Température de la vapeur ........ | 322° |
| | Hauteur barométrique ............ | 0$^{m}$,759 |
| | Poids du litre.................. | 9,705 |
| | Densité obtenue ................. | 7,52 |

Or on a :

| | |
|---|---|
| $C^{20}$.......... | 8,44 |
| $H^{10}$.......... | 0,68 |
| $Cl^{2}$.......... | 4,84 |
| | 13,96 |

$$\frac{13,96}{2} = 6,98$$

*Nitronicène monochloré.* — Le nicène monochloré est attaqué avec violence par l'acide nitrique fumant. La réaction une fois opérée, on reprend par l'alcool à 36 degrés, qui dissout le nouveau produit et une matière résinoïde dont la formation est simultanée. Celle-ci étant moins soluble se dépose la première, et au bout d'une ou de deux cristallisations, on a le nouveau corps dans un état de pureté satisfaisant. Il cristallise en longues aiguilles soyeuses d'une couleur jaune ambrée soluble dans l'alcool et dans l'éther. Voici les nombres résultant de son analyse :

I. 0$^{gr}$,533 de matière ont donné 0,129 d'eau et 0,799 d'acide carbonique ; 0,615 de la même matière ont donné 0,614 de chlorure d'argent ; 0,295 de la même matière ont donné 22$^{cc}$,7 à la température de 11 degrés et à la pression de 0$^{m}$,752.

II. 0$^{gr}$,409 de matière ont donné 0,110 d'eau et 0,614 d'acide carbonique ; 0,307 [illegible] ne matière ont donné 0,298 de chlorure d'argent ; 0,[illegible] e matière ont donné 23$^{cc}$,1 d'azote à 11 degrés et à [illegible]

III. $0^{gr},400$ de matière ont donné $31^{cc},1$ d'azote à 11 degrés et à $0^{m},755$.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C.......... | 40,87 | 40,96 | » |
| H......... | 2,68 | 2,98 | » |
| Az........ | 8,65 | 8,59 | 8,77 |
| Cl......... | 24,42 | 23,75 | » |
| O........ | 23,38 | 23,72 | » |
| | 100,00 | 100,00 | |

La formule

$$C^{20}H^8Cl^2AzO^4$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$........ | 60 | 41,37 |
| $H^8$......... | 4 | 2,75 |
| $Az^2$........ | 14 | 9,65 |
| $Cl^2$......... | 35 | 24,13 |
| $O^4$......... | 32 | 22,10 |
| | 145 | 100,00 |

Pour avoir l'alcaloïde, on fait dissoudre le nitronicène dans l'alcool, on sature par de l'ammoniaque, puis par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur ne tarde pas à brunir et à prendre une teinte violet-hyacinthe très-foncée. Au bout de quelques heures, si on ne voit pas le dépôt se former, on peut faire passer de nouveau un courant d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré. On évapore alors en faisant bouillir, et on n'a plus qu'à traiter le résidu par de l'acide chlorhydrique pur et étendu, et filtrer. La liqueur prend une teinte jaune d'or due à la présence du nouveau sel qui vient de se former.

D'après son origine et sa composition, je proposerai de donner à ce nouveau produit le nom de *chloronicine*, en réservant le nom de *nicine* pour l'alcaloïde provenant de l'acide nicéique déchloruré que je n'ai pu encore obtenir. Le chlorhydrate de chloronicine cristallise en prismes déliés, groupés habituellement trois à trois autour d'un centre commun, de manière à présenter une figure géométrique assez régulière. Ces cristaux sont d'une légère teinte jaune

très-claire. Ils sont fort solubles dans l'eau, même à froid. Au bout de quelque temps de séjour à l'air et à la lumière dans les flacons qui les renferment, leur surface brunit, et ils se décomposent peu à peu. En reprenant par l'eau, le sel se dissout de nouveau, et lorsqu'on filtre la solution, il reste un dépôt brunâtre sur le filtre. Le sel, purifié par plusieurs cristallisations, conserve toujours une légère réaction acide au papier de tournesol. En dissolution concentrée, il est précipité par les bichlorures de platine et de mercure, ainsi que par la solution de tannin. Lorsqu'on ajoute à la dissolution concentrée quelques gouttes d'ammoniaque liquide, la liqueur prend immédiatement une teinte d'un rouge hyacinthe, et il se précipite sous forme de flocons brunâtres l'alcaloïde que l'acide chlorhydrique retenait en combinaison.

Voici les nombres résultant des analyses de ce sel :

I. $0^{gr},209$ de matière ont donné 0,103 d'eau et 0,308 d'acide carbonique; 0,237 de la même matière ont donné $21^{cc},8$ d'azote à 11 degrés et $0^{m},755$.

II. $0^{gr},188$ de matière ont donné 0,093 d'eau et 0,279 d'acide carbonique; 0,178 de la même matière ont donné 0,332 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},159$ de matière ont donné 0,295 de chlorure d'argent; 0,189 de la même matière ont donné $15^{cc},8$ d'azote à 11 degrés et à $0^{m},755$.

Ce qui fait, en centièmes:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C......... | 40,18 | 40,46 | » |
| H......... | 5,47 | 5,49 | » |
| Cl........ | » | 45,64 | 45,40 |
| Az........ | 10,38 | » | 9,44 |

La formule

$$C^{20} H^{12} Cl^2 Az^2, Cl^2 H^2$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$.......... | 60 | 39,73 |
| $H^{14}$.......... | 7 | 4,63 |
| $Cl^4$.......... | 70 | 46,35 |
| $Az^2$.......... | 14 | 9,29 |
| | 151 | 100,00 |

*Chloronicine.* — Lorsqu'on précipite le chlorhydrate par l'ammoniaque, la chloronicine se présente sous forme de flocons bruns, solubles dans l'eau lorsque celle-ci est ajoutée en excès. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique, nitrique, acétique ou oxalique étendus, produisent immédiatement à froid le même effet. Lorsque la liqueur a été abandonnée quelque temps à elle-même, lors même que la saturation a été aussi exacte que possible, et qu'on essaye de laver à l'eau, la liqueur devient ammoniacale par suite de la décomposition du produit. Du reste, ce dernier ne possède aucunement la réaction alcaline : il est soluble en petite quantité dans l'éther, et lorsqu'on fait évaporer ce dernier, il l'abandonne à l'état d'une huile légèrement colorée en brun. Celle-ci est soluble de nouveau, et intégralement dans l'acide chlorhydrique étendu et à froid; mais lorsqu'on essaye de précipiter par l'ammoniaque, il se précipite une substance qui, par ses caractères physiques au moins, présente entièrement l'apparence de la paranicine. Le défaut de matière m'a empêché, pour le moment, d'étudier ce dernier produit : en raison de sa facilité à se décomposer, l'analyse d'un produit pur est extrêmement difficile. Voici les nombres résultant des analyses qui concordent le mieux avec la formule théorique :

I. $0^{gr},175$ de matière ont donné $20^{cc},59$ d'azote à 11 degrés et $0^{m},749$; 0,182 de la même matière ont donné 0,092 d'eau et 0,344 d'acide carbonique; 0,201 de matière ont donné 0,243 de chlorure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

| | |
|---|---|
| C. | 51,54 |
| H. | 5,61 |
| Cl. | 29,58 |
| Az. | 13,39 |
| | 100,12 |

La formule

$$C^{20} H^{12} Cl^2 Az^2$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$ | 60 | 52,18 |
| $H^{12}$ | 6 | 5,21 |
| $Cl^{2}$ | 35 | 30,43 |
| $Az^{2}$ | 14 | 12,18 |
| | 115 | 100,00 |

J'ai mieux aimé employer, à préparer des sels, la petite quantité de matière que j'avais encore à ma disposition.

*Acétate de chloronicine.* — On lave rapidement à l'eau le précipité de chloronicine, on la porte ensuite dans le vide en enveloppant la cloche de la machine d'un papier noir. Lorsque la matière est sèche, on la dissout dans l'acide acétique étendu, qu'on fait évaporer dans le vide sec.

L'acétate de chloronicine cristallise en prismes à quatre pans légèrement colorés en jaune, et altérables à la lumière et à l'air humide. Ce sel conserve toujours une réaction acide, lors même qu'il a été purifié par plusieurs cristallisations.

Soumis à l'analyse, il a conduit aux résultats suivants :

I. $0^{gr},207$ de matière ont donné 0,118 d'eau et 0,361 d'acide carbonique ; 0,310 de la même matière ont donné 0,248 de chlorure d'argent ; 0,252 de la même matière ont donné $19^{cc},7$ d'azote à 13 degrés et à $0^{m},753$.

II. $0^{gr},109$ de matière ont donné 0,090 de chlorure d'argent ; 0,214 de la même matière ont donné $16^{cc},1$ d'azote à 13 degrés et à $0^{m},754$.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C | 47,557 | » |
| H | 6,32 | » |
| Cl | 19,56 | 20,20 |
| Az | 8,72 | 8,10 |

La formule

$$C^{20} H^{12} Cl^{2} Az^{2}, C^{8} H^{4} O^{4}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{28}$ | 84 | 48,00 |
| $H^{20}$ | 10 | 5,71 |
| $Cl^{2}$ | 35 | 20,00 |
| Az | 14 | 8,00 |
| $O^{4}$ | | 18,29 |
| | | 100,00 |

*Chloroplatinate de chloronicine.* — On le prépare en ajoutant du bichlorure de platine à une solution aqueuse du chlorhydrate. En concentrant avec ménagement les liqueurs, il se forme bientôt un précipité grenu, jaune foncé, qui est le sel en question. On n'a plus qu'à le laver à l'éther, qui en dissout une petite quantité, en même temps qu'il enlève le bichlorure de platine en excès, et on le sèche au bain-marie d'abord, et ensuite dans le vide.

Voici les résultats de son analyse :

I. 0gr,207 de matière ont donné 0,036 d'eau et 0,143 d'acide carbonique ; 0,311 de la même matière ont donné 0,094 de platine par calcination ; 0,259 de la même matière ont donné 0,462 de chlorure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

| | |
|---|---|
| C. | 18,83 |
| H. | 1,93 |
| Cl. | 43,64 |
| Az. | 5,38 |
| Pt. | 30,22 |
| | 100,00 |

La formule

$$C^{20} H^{12} Cl^{2} Az^{2}, Cl^{2} H^{2}, Pt Cl^{4}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$ | 60 | 18,86 |
| $H^{14}$ | 7 | 2,20 |
| $Cl^{8}$ | 140 | 44,02 |
| $Az^{2}$ | 14 | 4,40 |
| Pt. | 97 | 30,52 |
| | 318 | 100,00 |

On peut ici observer, en passant, que la chloronicine et ses dérivés présentent un de ces cas d'isomérie dont la chimie organique offre tant d'exemples, avec la nicotine et ses dérivés, qu'ont fait connaître les travaux de MM. Ortigosa, Barral et Schlœsynger ; seulement la condensation moléculaire varie du simple au double dans ces deux séries, bien que la composition centésimale soit la même.

*Paranicène.* — Ce corps s'obtient, comme j'ai déjà eu l'occasion d'en faire la remarque, lorsqu'on distille soit le

nicéate de baryte, soit un mélange d'acide nicéique brut et de chaux ou de baryte. Le caractère le plus saillant de ce corps, c'est qu'il ne contient pas de chlore, et que sa formation est nécessairement accompagnée d'une décomposition partielle et secondaire du produit. Il reste en effet dans la cornue un résidu charbonneux, et l'alcali en excès retient du chlore en combinaison, ce qui entraîne malheureusement la perte d'une quantité assez considérable de la substance employée. Le paranicène est solide, d'une couleur citrine, d'une odeur et d'une saveur pénétrantes, soluble dans l'alcool et l'éther. Il cristallise en larges lames, et se condense dans le col de la cornue en cristaux souillés d'une petite quantité de chloronicène. On l'en débarrasse par expression entre des papiers absorbants et des lavages ménagés à l'éther froid. Enfin, pour l'avoir parfaitement pur, il faut le volatiliser une seconde fois sur de la chaux chauffée dans un tube à la température du rouge sombre. On comprendra aisément combien ces opérations diverses doivent employer de temps et consommer de matière. En cet état, sa densité est de 1,24.

Il bout à 365 degrés.

Une première analyse, exécutée sur un produit encore impur, a donné :

I. $0^{gr},411$ de matière ont fourni 0,225 d'eau et 1,324 d'acide carbonique.

Les analyses suivantes, faites avec le produit purifié comme je l'ai indiqué plus haut, ont conduit aux nombres suivants :

II. $0^{gr},295$ de matière ont donné 0,238 d'eau et 0,984 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},302$ de matière ont donné 0,247 d'eau et 1,006 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},254$ de [illegible] donné 0,208 d'eau et 0,842 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},201$ de [illegible] 0,164 d'eau et 0,670 d'acide carbonique.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C.... | 87,84 | 90,96 | 90,84 | 90,40 | 90,90 |
| H... | 6,08 | 8,96 | 9,07 | 9,09 | 9,05 |

La formule

$$C^{20}H^{12} \quad \text{ou} \quad C^{40}H^{24}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$.......... | 60 | 90,90 |
| $H^{12}$......... | 6 | 9,10 |
| | 66 | 100,00 |

Restait maintenant à savoir quelle était la condensation moléculaire de cet hydrocarbure ; c'est ce que j'ai fait en prenant sa densité de vapeur. Mais comme la haute température de son ébullition rendait impossible l'emploi des thermomètres à mercure, il m'a fallu recourir au thermomètre à air.

Voici les nombres résultant de l'expérience :

| | |
|---|---|
| Excès de poids du ballon sur la tare... | $0^{gr},208$ |
| Volume du ballon................. | $152^{cc}$ |
| Température extérieure........... | $18^{o}$ |
| Température de la vapeur......... | $383^{o}$ |
| Hauteur barométrique............. | $0^{m},753$ |
| Poids du litre.................... | 6,17 |

Densité trouvée, 4,79 pour 4 volumes.

Or on a :

| | |
|---|---|
| $C^{40}$........... | 16,88 |
| $H^{24}$........... | 1,63 |
| | 18,51 |

$$\frac{18,51}{4} = 4,62$$

Voici maintenant les nombres fournis par les pesées du thermomètre à air :

| | |
|---|---|
| Poids du mercure soulevé $p$.......... | $7^{gr},271$ |
| Poids du mercure qui remplit l'appareil P. | $13^{gr},570$ |
| Hauteur barométrique H............ | $0^{m},753$ |
| Hauteur du mercure soulevé $h$........ | $0^{m},101$ |

Formule employée :

$$T(a - pHk) = at + \frac{pH - pHkt}{(P-p)(H-h)}.$$

*Paranicène nitrogéné.* — Le paranicène est attaqué avec énergie par l'acide azotique fumant. Il finit par se dissoudre et abandonne par refroidissement des cristaux aiguillés solubles dans l'alcool et dans l'éther, indépendamment d'une petite quantité d'une matière résinoïde, dont il est aisé de se débarrasser par des cristallisations successives. Voici les nombres résultant de l'analyse de ce nouveau produit :

I. $0^{gr},204$ de matière ont donné 0,108 d'eau et 0,506 d'acide carbonique; 0,309 de la même matière ont donné 0,163 d'eau et 0,767 d'acide carbonique; 0,341 de la même matière ont donné $24^{cc},6$ d'azote à 14 degrés et à $0^{m},755$.

II. $0^{gr},229$ de matière ont donné $16^{cc},6$ d'azote à 14 degrés et à $0^{m},755$.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C. . . . . . . | 67,64 | 67,62 |
| H. . . . . . . | 5,88 | 5,86 |
| Az. . . . . . . | 8,16 | 8,07 |
| O. . . . . . | 18,32 | 18,45 |
| | 100,00 | 100,00 |

La formule

$$C^{20}\begin{pmatrix}H^{22}\\Az^{2}O^{4}\end{pmatrix}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{20}$. . . . . . | 120 | 67,79 |
| $H^{22}$. . . . . . | 11 | 6,21 |
| $Az^{2}$. . . . . | 14 | 7,91 |
| $O^{4}$. . . . . . | 32 | 18,09 |
| | 177 | 100,00 |

*Paranicine.* — En traitant le paranicène comme le nicène monochloré, on devrait obtenir et on obtient en effet un nouvel alcaloïde, qu'on dissout comme le premier dans l'acide chlorhydrique étendu. Le chlorhydrate de paranicène se dépose en cristaux octaédriques altérables à l'air, à la chaleur et à la lumière, mais beaucoup plus stables cependant que ceux du chlorhydrate de chloronicène.

La paranicine est précipitée par l'ammoniaque sous forme de flocons d'un jaune clair, insolubles dans l'eau, solubles

au contraire dans l'éther. Après sa précipitation par l'ammoniaque, elle se redissout immédiatement et à froid dans les acides chlorhydrique et acétique purs et étendus. Elle est précipitée de ses dissolutions salines par le bichlorure de platine.

Dissoute dans l'éther immédiatement après sa précipitation et évaporée, elle se transforme en une huile de couleur ambrée soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, précipitable en flocons neigeux et incolores par l'ammoniaque, solubles dans l'éther à froid, mais qui, après évaporation, se déposent simplement sous la forme solide sans passer par un état intermédiaire. La chloronicine m'avait déjà présenté des phénomènes semblables. La petite quantité de matière dont je pouvais disposer et la nécessité de l'employer presque exclusivement aux analyses, m'ont empêché d'étudier les modifications probablement intéressantes que ces deux alcaloïdes sont susceptibles de subir.

Voici les analyses qui servent à établir la composition centésimale de la paranicine :

I. $0^{gr},109$ de matière ont donné 0,087 d'eau et 0,325 d'acide carbonique; 0,201 de la même matière ont donné $17^{cc},6$ d'azote à 16 degrés et à $0^{m},744$.

II. $0^{gr},192$ de matière ont donné 0,152 d'eau et 0,573 d'acide carbonique.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C........... | 81,30 | 81,38 |
| H........... | 8,85 | 8,79 |
| Az........... | 9,51 | » |
| | 99,66 | |

La formule

$C^{40} H^{26} Az^2$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{40}$........... | 120 | 81,63 |
| $H^{26}$........... | 13 | 8,84 |
| $Az^2$........... | 14 | 9,53 |
| | 147 | 100,00 |

*Chlorhydrate de paranicine.* — Ce sel cristallise en petits cristaux octaédriques, solubles dans l'eau même à froid, et ayant une réaction acide au papier de tournesol.

Son analyse a conduit aux nombres suivants :

I. $0^{gr},152$ de matière ont donné 0,106 d'eau et 0,366 d'acide carbonique ; 0,167 de la même matière ont donné $11^{cc},4$ d'azote à 15 degrés et $0^{m},757$.

II. $0^{gr},175$ de matière ont donné $12^{cc},79$ d'azote à 15 degrés et $0^{m},757$ ; 0,201 de la même matière ont donné 0,140 d'eau et 0,483 d'acide carbonique.

Ce qui fait, en centièmes :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C. | 65,66 | 65,52 |
| H. | 7,74 | 7,73 |
| Cl. | 20,01 | 18,62 |
| Az. | 7,59 | 8,13 |
| | 101,00 | 100,00 |

La formule

$$C^{40}H^{28}Az^{2}Cl^{2}H^{2}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{40}$. | 120 | 65,57 |
| $H^{28}$. | 14 | 7,65 |
| $Cl^{2}$. | 35 | 19,13 |
| $Az^{2}$. | 14 | 7,65 |
| | 183 | 100,00 |

*Chloroplatinate de paranicine.* — Il se présente sous la forme d'un précipité cristallin à peine soluble dans l'éther, qui en dissout cependant de petites quantités. Il fond à la longue, et s'altère à l'air et à la lumière.

$0^{gr},180$ de matière ont donné 0,050 de platine par calcination ; 0,237 de la même matière ont donné 0,092 d'eau et 0,293 d'acide carbonique ; 0,189 de la même matière ont donné 0,231 de chlorure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

| | |
|---|---|
| C. | 33,71 |
| H. | 4,31 |
| Az. | 4,31 |
| Cl. | 29,90 |
| Pt. | 27,77 |
| | 100,00 |

La formule

$$C^{40}H^{26}Az^{2}, Cl^{2}H^{2}, PtCl^{4}$$

exige :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{40}$........ ... | 120 | 34,28 |
| $H^{28}$.......... | 14 | 4,00 |
| $Az^{2}$.......... | 14 | 4,00 |
| $Cl^{6}$............ | 105 | 30,00 |
| Pt............ | 97 | 27,72 |
| | 350 | 100,00 |

Je me suis assuré, en outre, que la paranicine dissoute dans les acides nitrique, acétique et oxalique étendus produisait des sels solubles dans l'eau et cristallisables. Le manque de matière, provenant des tâtonnements et des pertes inévitables dans un premier travail, m'ont forcé à m'arrêter à la constatation des phénomènes, avant de passer à l'étude plus approfondie des transformations que ces corps nouveaux sont susceptibles de subir.

En me résumant, j'espère avoir établi qu'en enlevant à la molécule benzoïque 4 atomes de carbone, on peut obtenir un nouvel acide, qui sert de point de départ à une nouvelle série de composés. Lié à l'hydrate de phényle de M. Laurent par les rapports qui unissent un acide à son aldéhyde, et indépendamment des produits secondaires que la théorie promettait et que l'expérience a effectivement fournis, l'acide nicéique monochloré est encore susceptible de donner naissance à deux hydrocarbures, l'un chloré, l'autre polymère du précédent et ne contenant pas de chlore. Enfin ces deux corps fournissent à leur tour deux séries alcaloïdales dont l'une est isomérique de la nicotine chlorée. C'est à l'étude des réactions à décider maintenant si l'identité de composition conduira aussi à l'identité chimique. Cette étude fera l'objet d'un second Mémoire, et j'aurai l'honneur d'en soumettre les résultats au jugement de l'Académie, s'ils me paraissent dignes de lui être communiqués.

---

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — FÉVRIER 1849.

| JOURS. | 9 HEURES DU MATIN. | | | MIDI. | | | 3 HEURES DU SOIR. | | | 9 HEURES DU SOIR. | | | THERMOMÈTR. | | ÉTAT DU CIEL | VENTS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Maxim. | Minim. | À MIDI. | À MIDI. |
| 1 | 766,29 | + 3,5 | | 766,13 | + 7,4 | | 765,93 | + 7,4 | | 766,71 | + 3,4 | | + 7,5 | + 1,6 | Nuageux | N. O. |
| 2 | 767,94 | + 4,2 | | 768,15 | + 6,8 | | 767,96 | + 7,6 | | 769,09 | + 5,9 | | + 7,6 | + 2,8 | Couvert | S. O. |
| 3 | 769,76 | + 4,8 | | 769,89 | + 7,6 | | 769,42 | + 7,7 | | 770,25 | + 5,2 | | + 7,8 | + 3,9 | Couvert | S. S. E. |
| 4 | 771,95 | + 5,2 | | 771,92 | + 7,9 | | 771,26 | + 9,4 | | 771,40 | + 8,5 | | + 9,8 | + 4,7 | Couvert | S. E. |
| 5 | 771,46 | + 7,7 | | 771,37 | + 8,9 | | 770,46 | + 9,0 | | 770,14 | + 7,9 | | + 9,3 | + 7,1 | Couvert | S. S. E. |
| 6 | 769,41 | + 7,7 | | 768,76 | + 8,1 | | 767,63 | + 9,2 | | 768,28 | + 8,2 | | + 9,6 | + 7,5 | Couvert | O. N. O. |
| 7 | 768,73 | + 8,0 | | 768,22 | + 9,0 | | 767,59 | + 8,8 | | 766,98 | + 5,2 | | + 9,5 | + 7,0 | Beau | E. |
| 8 | 765,14 | + 3,3 | | 764,76 | + 5,1 | | 764,26 | + 6,1 | | 766,00 | + 6,0 | | + 6,3 | + 2,5 | Couvert | S. |
| 9 | 772,59 | + 5,2 | | 772,91 | + 9,0 | | 771,95 | + 9,6 | | 771,38 | + 3,4 | | + 9,6 | + 3,5 | Beau | O. |
| 10 | 771,40 | + 4,7 | | 771,81 | + 7,0 | | 771,48 | + 8,1 | | 773,26 | + 7,8 | | + 8,5 | + 2,8 | Très-nuageux | O. S. O. |
| 11 | 777,15 | + 6,5 | | 777,59 | + 9,0 | | 777,34 | + 9,8 | | 778,56 | + 5,8 | | +10,5 | + 5,7 | Beau | N. N. O. |
| 12 | 776,63 | + 3,0 | | 775,60 | + 7,0 | | 774,17 | + 8,3 | | 773,33 | + 3,9 | | + 8,4 | + 0,5 | Beau | N. N. E. |
| 13 | 772,08 | + 0,9 | | 771,93 | + 5,1 | | 771,01 | + 7,3 | | 772,51 | + 2,0 | | + 7,4 | — 0,2 | Vaporeux | O. N. O. |
| 14 | 775,73 | + 1,6 | | 775,45 | + 6,0 | | 775,29 | + 8,4 | | 774,87 | + 3,2 | | + 8,5 | + 0,8 | Vaporeux | O. N. O. |
| 15 | 772,82 | + 6,5 | | 772,42 | + 9,1 | | 771,90 | +10,4 | | 772,88 | + 6,5 | | +10,7 | + 1,7 | Couvert | O. N. O. |
| 16 | 771,81 | + 5,6 | | 771,34 | + 6,4 | | 771,15 | + 7,0 | | 771,03 | + 5,4 | | + 7,0 | + 3,7 | Couvert | O. N. O. |
| 17 | 772,50 | + 4,0 | | 773,04 | + 6,0 | | 771,88 | + 8,4 | | 772,18 | + 5,0 | | + 8,4 | + 3,8 | Couvert | N. |
| 18 | 771,83 | — 0,6 | | 771,74 | + 3,6 | | 771,09 | + 6,0 | | 771,00 | + 2,0 | | + 6,1 | — 1,5 | Brouillard | N. O. |
| 19 | 767,53 | + 0,4 | | 766,25 | + 5,7 | | 763,44 | + 9,0 | | 762,84 | + 4,7 | | + 9,0 | — 0,8 | Beau | S. |
| 20 | 760,51 | + 7,2 | | 758,90 | + 7,9 | | 755,25 | + 8,4 | | 748,84 | +10,4 | | +11,5 | + 4,0 | Couvert | S. |
| 21 | 758,55 | + 6,4 | | 759,53 | + 8,3 | | 759,32 | + 9,0 | | 757,86 | + 8,0 | | + 9,5 | + 5,5 | Nuageux | O. N. O. |
| 22 | 756,02 | +10,7 | | 756,01 | +11,7 | | 755,25 | +12,9 | | 755,87 | +10,5 | | +13,0 | + 6,7 | Couvert | O. S. O. |
| 23 | 759,68 | + 8,2 | | 759,85 | + 9,5 | | 758,56 | +10,6 | | 757,60 | + 4,8 | | +10,6 | + 6,0 | Nuageux | O. |
| 24 | 752,73 | + 8,8 | | 751,34 | +12,2 | | 750,61 | +12,2 | | 750,90 | +10,3 | | +12,8 | + 4,3 | Couvert | S. |
| 25 | 749,60 | +10,0 | | 749,41 | +11,1 | | 748,05 | + 9,6 | | 746,38 | + 7,5 | | +11,2 | + 8,7 | Pluie | S. O. |
| 26 | 746,04 | + 8,8 | | 747,27 | + 9,7 | | 747,95 | + 9,4 | | 733,79 | + 5,6 | | +11,0 | + 6,8 | Couvert | S. O. |
| 27 | 757,85 | + 4,6 | | 758,64 | + 8,4 | | 758,55 | + 8,5 | | 760,04 | + 3,8 | | + 8,9 | + 3,7 | Couvert | E. N. E. |
| 28 | 759,45 | + 6,7 | | 757,72 | +10,0 | | 755,02 | + 9,8 | | 747,50 | + 8,2 | | +10,3 | + 2,3 | Couvert | S. O. fort. |
| 1 | 769,47 | + 5,4 | | 769,39 | + 7,7 | | 768,79 | + 8,3 | | 769,37 | + 6,2 | | + 8,5 | + 4,3 | ... Moy. du 1er au 10 | Pluie en cent. |
| 2 | 771,86 | + 3,5 | | 771,42 | + 6,6 | | 770,25 | + 8,3 | | 769,80 | + 4,9 | | + 8,8 | + 1,8 | ... Moy. du 11 au 20 | Cour. 1,830 |
| 3 | 754,99 | + 8,0 | | 754,97 | +10,1 | | 754,20 | +10,3 | | 753,74 | + 7,3 | | +10,9 | + 5,5 | ... Moy. du 21 au 28 | Terr. 1,640 |
| | 766,18 | + 5,5 | | 766,00 | + 8,0 | | 765,14 | + 8,9 | | 765,06 | + 6,0 | | + 9,3 | + 3,8 | ... Moyenne du mois...... + | 6°,5 |

# TABLE DES MATIÈRES,

## **Tome XXV.** (3me Série.)

Pages.

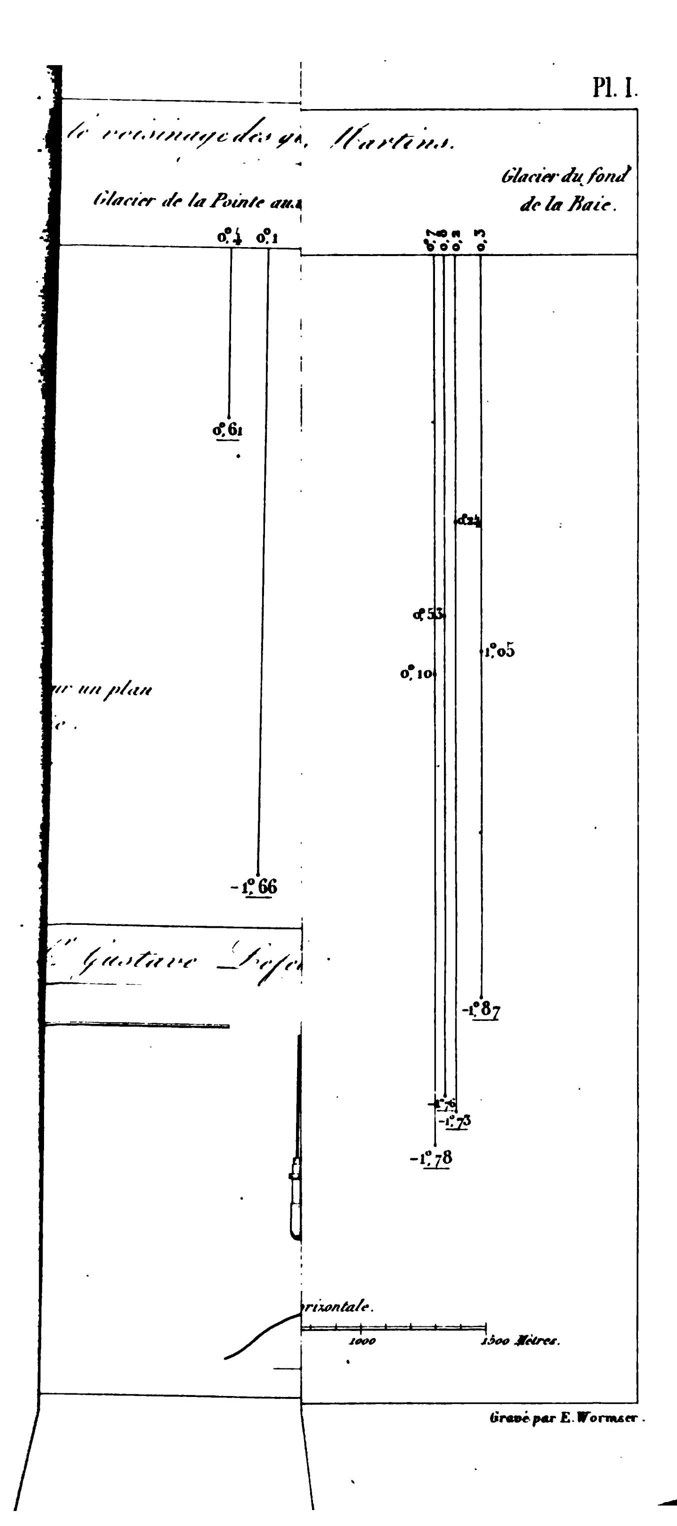


## PLANCHES.



FIN DE LA TABLE DU TOME VINGT-CINQUIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



Pl. I.
Martins.
Glacier du fond de la Baie.
Glacier de la Pointe au
0°,4
0°,1
0°,61
-1°,66
0°,24
0°,53
1°,05
0°,10
-1°,87
-1°,73
-1°,78
1000
1500 Mètres.
Gravé par E. Wormser.

